



Thèse

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Ecole Polytechnique

Étude de l'environnement et des propriétés optiques des ions
 Ti^{3+} formés sous irradiation ionisante dans les verres d'oxyde

Par

Pierre Lombard

soutenue le
19 octobre 2009

Bruno Boizot
Guillaume Morin
Jurgen Von Bardeleben
Dider Gourier
Hervé Arribart
Georges Boulon
Jean – Pierre Boilot

Directeur de thèse
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur

Remerciements

Je tiens évidemment en tout premier lieu à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Bruno Boizot pour son encadrement, ses conseils et sa patience. Je remercie aussi Nadège Ollier avec qui travailler et collaborer aura été un plaisir. Un doctorat est un travail de longue haleine et votre aide a toujours été très précieuse. Je remercie ensuite tous ceux qui ont croisé ma route et qui m'ont aidé, appuyé ou qui m'ont simplement entouré : Vincent Métayer, Thierry Pouthier, Thomas Berthelot, Cécile Baudin, Bernard Jouéo, Pascal L'Henoret ainsi que les autres étudiants en thèse en même temps que moi et avec qui j'ai toujours passé de très bon moments : Quentin, Aline, Yaassine, Andreea, Cécile, Gaëlle, Franck, Florian, Liêm, Pierrick et Gwen. Enfin, merci à Magali, à mes parents et à ma soeur pour leur soutien sans failles.

Merci à vous tous.

Pierre

Table des matières

1	Introduction	7
	Bibliographie	9
2	Méthodes expérimentales	11
2.1	Synthèse et irradiation des échantillons	11
2.1.1	Choix des compositions	11
2.1.2	Synthèse	13
2.1.3	Irradiations	14
2.1.4	Erreurs expérimentales	15
2.2	Recuits	16
2.3	Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	16
2.3.1	Présentation de la RPE	16
2.3.2	Conditions d'enregistrement des spectres RPE de Ti^{3+}	22
2.3.3	Normalisation des spectres RPE	26
2.3.4	Erreur expérimentale	26
2.3.5	Erreur sur les valeurs de g	27
2.3.6	Revue bibliographique de la RPE de l'ion Ti^{3+}	27
2.3.7	Identification du spectre RPE de l'ion Ti^{3+}	31
2.4	Simulation de spectres RPE	31
2.4.1	Présentation du programme ZFSFIT	31
2.4.2	Choix de l'hamiltonien	32
2.4.3	Choix du facteur de forme	33
2.4.4	Choix des largeurs isotropes et anisotropes	34
2.4.5	Choix de la ligne de base	35

2.4.6	Méthode d'ajustage	36
2.4.7	Calcul du nombre de Ti^{3+} participant au spectre RPE	38
2.4.8	Erreur sur le nombre de Ti^{3+} participant au spectre RPE	39
2.5	Spectroscopie Raman	40
2.5.1	Présentation de la spectroscopie Raman	40
2.5.2	Acquisition des spectres	40
2.5.3	Erreur expérimentale	40
2.6	Photoluminescence	41
2.6.1	Présentation de la photoluminescence	41
2.6.2	La spectroscopie d'émission du titane	44
2.6.3	Acquisition des spectres d'émission	47
2.6.4	Mesure des temps de vie	47
	Bibliographie	49
I	Verres silicatés	53
3	Structure des verres silicatés dopés titane	55
3.1	Modèles structuraux	55
3.1.1	Modèle structural des verres $SiO_2 - Na_2O$	55
3.1.2	Modes d'insertion du titane	57
3.1.3	Définition des rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$	60
3.2	Environnement des ions Ti^{4+}	62
3.3	Application des modèles à nos échantillons	65
3.4	Environnements possibles de Ti^{3+}	66
	Résumé	67
	Bibliographie	68
4	Étude par Résonance Paramagnétique Électronique	71
4.1	Rôle des facteurs $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$	71
4.2	Influence de la composition chimique	73
4.2.1	Premier cas : dose inférieure à 1×10^9 Gy	74
4.2.2	Deuxième cas : dose supérieure à 1×10^9 Gy	75
4.3	Influence de la dose	76

4.3.1	Premier cas : $10 \leq \frac{[Na]}{[Ti]} \leq 40$ (ds 8, 9, 10, 12, 13)	77
4.3.2	Deuxième cas : $\frac{[Na]}{[Ti]} = 68$ (ds 11)	78
4.3.3	Troisième cas : $\frac{[Na]}{[Ti]} = 80$ (ds 14)	80
4.3.4	Influence de la nature de l'irradiation	81
4.4	Influence de l'âge	85
4.4.1	Premier cas : $\frac{NBO}{T}$ faible	85
4.4.2	Deuxième cas : $\frac{NBO}{T}$ élevé	86
4.4.3	Processus de corrosion d'un verre en présence d'eau	86
4.5	Recuits isochrones de db 2	89
4.6	Spectre RPE des défauts d'irradiation	90
4.6.1	Identification des défauts participant au spectre RPE	91
4.6.2	Évolution en fonction de la dose totale intégrée	92
4.6.3	Évolution en fonction de la quantité de titane	95
	Résumé	97
	Bibliographie	99
5	Simulation de spectre RPE	101
5.1	Identification des spectres élémentaires s_I , s_{II} et s_{III}	101
5.1.1	Spectre s_I	101
5.1.2	Spectre s_{II}	104
5.1.3	Spectre s_{III}	107
5.1.4	Pertinence des spectres simulés de s_I , s_{II} et s_{III} ; problème des faibles doses	109
5.2	Évolution du nombre de Ti^{3+} en fonction du dopage en titane	112
5.3	Évolution du nombre de Ti^{3+} en fonction de la dose	114
5.3.1	Évolution du nombre total de Ti^{3+} formés sous irradiation	115
5.3.2	Évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans les sites s_I , s_{II} et s_{III}	116
5.3.3	Comparaison avec les proportions de Ti^{4+} publiées dans la littérature	119
5.4	Évolution des largeurs s_1 et s_2 en fonction de la dose	122
5.4.1	Site s_{II}	122
5.4.2	Site s_{III}	124
5.5	Calcul des niveaux d'énergie associés aux valeurs de g	125
5.5.1	Site s_I	125
5.5.2	Site s_{II}	127

5.5.3 Site s_{III}	131
Résumé	136
Bibliographie	137
6 Étude par photoluminescence	139
6.1 Excitation à 266 nm	139
6.2 Excitation à 355 nm	141
6.2.1 Première bande d'émission	141
6.2.2 Deuxième bande d'émission; évolutions sous faisceau laser	142
6.3 Excitation à 532 nm	145
6.3.1 Observations	145
6.3.2 Origine de la bande à 590 nm	148
Résumé	150
Bibliographie	151
7 Discussion	153
7.1 Unicité de la décomposition en spectres RPE élémentaires	153
7.2 Spéciation des ions Ti^{3+} produits sous irradiation ionisante dans les verres : interactions titane - défauts	154
7.3 Relation entre les sites RPE et l'environnement du Ti^{3+}	155
7.4 Niveaux d'énergie des sites de Ti^{3+}	157
7.5 Rôle du facteur $\frac{NBO}{T}$ dans l'émission lumineuse	160
Bibliographie	162
II Verres alumino-borosilicatés	165
8 Structure des verres alumino-borosilicatés dopés titane	167
8.1 Modèles structuraux	167
8.1.1 Modèles structuraux des verres $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	167
8.1.2 Modèles structuraux des verres $Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	169
8.1.3 Modes d'insertion du titane dans les verres $Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$	169
8.1.4 Définition des rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$	170
8.2 Étude par spectroscopie Raman	171
8.2.1 Présentation des échantillons synthétisés par N. Ollier	171

8.2.2	Attribution des différentes bandes	172
8.2.3	Effet du dopage en titane	174
8.2.4	Effet de la dose totale intégrée	175
	Résumé	177
	Bibliographie	178
9	Étude par Résonance Paramagnétique Électronique	181
9.1	Effet du rapport $\frac{NBO}{T}$	181
9.2	Influence de la composition chimique	184
9.2.1	Effet de la quantité de bore	184
9.2.2	Effet de la quantité de titane	185
9.2.3	Effet de la nature des compensateurs	188
9.3	Influence de la dose	189
9.3.1	Premier cas : bs 2 ($\frac{NBO}{T} = 0,11$) et bs 22 ($\frac{NBO}{T} = 0,50$)	189
9.3.2	Deuxième cas : bs 23 ($\frac{NBO}{T} = 1,02$) et bs 24 ($\frac{NBO}{T} = 1,34$)	190
9.4	Spectres RPE en bande Q	192
9.5	Recuits isochrones de bs 2	193
9.6	Spectre RPE des défauts d'irradiation	195
9.6.1	Identification des défauts participant au spectre RPE	195
9.6.2	Évolution en fonction de la dose totale intégrée	195
9.6.3	Évolution en fonction de la quantité de titane	196
	Résumé	198
	Bibliographie	200
10	Simulation de spectre RPE	201
10.1	Identification des spectres élémentaires b_I , b_{II} et b_{III}	201
10.1.1	Spectre b_I	201
10.1.2	Spectre b_{II}	202
10.1.3	Spectre b_{III}	206
10.1.4	Pertinence des spectres b_I , b_{II} et b_{III}	208
10.2	Nombre de Ti^{3+} en fonction de la composition chimique	210
10.3	Nombre de Ti^{3+} en fonction de la dose totale intégrée	211
10.3.1	Évolution du nombre total de Ti^{3+} formés sous irradiation	211

10.3.2 Évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans les sites b_I , b_{II} et b_{III}	212
10.4 Évolution des largeurs s_1 et s_2 en fonction de la dose	215
10.4.1 Site b_{II}	215
10.4.2 Site b_{III}	215
10.5 Calcul des niveaux d'énergie associés aux valeurs de g	217
Résumé	218
Bibliographie	219
11 Étude par photoluminescence	221
11.1 Excitation à 266 nm	221
11.2 Excitation à 355 nm	222
11.3 Excitation à 532 nm	223
Résumé	226
Bibliographie	226
12 Discussion	227
12.1 Harmonisation des paramètres	227
12.2 Influence du bore et de l'aluminium	230
Bibliographie	231
13 Conclusions	233
13.1 Propositions de synthèses	235
13.2 Synthèse de cristaux dopés titane	236
13.2.1 Objectifs de la synthèse des cristaux	236
13.2.2 Méthode de synthèse	237
13.3 Choix et synthèse des cristaux	239
13.4 Suite des synthèses	240
Bibliographie	241
III Annexes	243
A Publications, prix et posters	245
B Pertes de masse lors de la synthèse	255
Bibliographie	256

C	Etat de surface	257
C.1	Verres silicatés	257
C.2	Verres alumino-borosilicatés	258
D	Spectres des verres silicatés	261
E	Spectres des verres alumino-borosilicatés	269
F	Spectres s_I, s_{II} et s_{III} simulés	275
G	Spectres b_I, b_{II} et b_{III} simulés	279
H	Relations g - niveaux d'énergie	283
H.1	Rappels et notations préliminaires	283
H.2	Exemple de calcul	285
	Bibliographie	288

Chapitre 1

Introduction

Le titane est un métal de transition aujourd'hui utilisé dans de nombreux domaines d'application. Cela va de la fabrication d'alliages métalliques légers et résistants pour l'aéronautique [1], aux lasers [2] en passant par les panneaux solaires [3] ou même les têtes de clubs de golfs [4]. Dans le domaine de l'optique en particulier, le titane est notamment connu pour son rôle de centre actif dans les lasers titane - saphir [2]. Dans ce cas, le titane s'insère dans la matrice de saphir Al_2O_3 sous forme d'ions Ti^{3+} et l'émission résulte des désexcitations radiatives entre ses niveaux E_g et T_{2g} . La différence d'énergie entre ces deux niveaux, c'est à dire la longueur d'onde d'émission, dépend notamment de l'environnement de l'ion au sein de la matrice [2]. On pourrait alors se demander : en insérant dans un matériau donné des ions Ti^{3+} et en contrôlant leur environnement, ne pourrait on pas donner une propriété d'émission à ce matériau ?

Les verres sont des matériaux intéressants pour répondre à cette question. En effet, de nombreux travaux ont déjà montré qu'il était possible de leur donner des propriétés optiques en les dopants avec différents ions tels que l'euporium [5]. Si l'on dope un verre avec du titane, celui-ci va principalement s'insérer sous forme d'ions Ti^{4+} [6]. Pour réduire ces ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} , plusieurs méthodes existent parmi lesquelles des synthèses sous atmosphère réductrice ou des irradiations ionisantes. Le Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, École Polytechnique) a par le passé mené de nombreuses études sur les effets d'irradiation dans les verres et en particulier dans les verres nucléaires. Ces études ont montré que l'irradiation pouvait induire des changements d'état d'oxydation [7] ainsi que des modifications structurales de la matrice contenant les ions [8]. L'idée ayant présidé à notre travail a donc été : est-il possible de contrôler par la chimie et l'irradiation l'environnement des ions Ti^{3+} formés sous irradiation ionisante et ainsi de donner une propriété d'émission à un verre dopé titane ? Cette idée soulève bien entendu plu-

siieurs questions : quelles sont les caractéristiques de l’environnement des ions Ti^{3+} ainsi formés ? Quels sont les mécanismes de réduction des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} et quels sont les paramètres régissant cette réduction ? Si il y a une émission attribuable aux ions Ti^{3+} , quelles sont ses caractéristiques en termes d’intensité et de temps de vie ?

Pour répondre à ces questions nous avons choisi de travailler sur deux classes de verres différentes. Nous avons en premier lieu étudié des verres simples, les verres silicatés, qui nous ont servi de modèle pour étudier ensuite une classe de verre plus complexe, les verres alumino-borosilicatés. Cette dernière a été choisie car l’ajout de bore à un verre silicaté permet notamment d’améliorer certaines propriétés des verres telles que la résistance aux chocs thermiques [9]. Pour obtenir une image la plus complète possible de l’environnement des ions Ti^{3+} formés et des propriétés d’émission de nos échantillons, notre démarche a consisté à coupler les résultats expérimentaux de plusieurs méthodes de portée différente. Cette démarche a déjà permis à de nombreux auteurs de mieux comprendre les relations entre les propriétés d’émission et l’environnement des ions Ti^{3+} formés sous atmosphère réductrice dans des verres. Par exemple, P. Rao *et al.* [10] ont utilisé les spectroscopies infra-rouge, d’absorption optique, de résonance paramagnétique électronique et de thermoluminescence pour étudier les ions Ti^{3+} formés dans les verres AF - PbO - B_2O_3 (où A = Li, Na, K). De même A. Schütz *et al.* [11] ont utilisé les spectroscopies XANES, Mössbauer, d’absorption optique, de résonance paramagnétique électronique et de photoluminescence pour caractériser des verres borosilicatés contenant du fer, du titane et de l’antimoine.

Dans notre cas, nous avons en premier lieu utilisé la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Cette méthode d’étude des ions paramagnétiques est particulièrement adaptée aux ions Ti^{3+} (configuration électronique $3d^1$) car elle est sensible (de l’ordre de quelques ppm [12]) et donne des informations sur les distorsions autour de l’environnement des ions. Le problème est que le spectre RPE dépend notamment de l’orientation spatiale des axes RPE de l’ion paramagnétique par rapport au champ magnétique appliqué. Dans le cas d’un matériau amorphe tel qu’un verre, les spectres RPE correspondant à toutes les orientations possibles se superposent. Pour mieux comprendre les résultats obtenus par RPE, nous avons donc également utilisé la simulation du spectre RPE de l’ion Ti^{3+} dans les compositions de verres irradiés. Pour obtenir des informations supplémentaires sur la structure du verre, nous avons utilisé la spectroscopie Raman. Enfin, nous nous sommes appuyés sur la photoluminescence pour caractériser les propriétés d’émission de nos échantillons.

Notre exposé sera divisé en deux grandes parties correspondant aux deux classes de verres que nous avons étudiées. Chacune de ces deux parties sera elle même divisée en plusieurs chapitres correspondant aux apports de ces différentes techniques expérimentales. Grâce à l’étude des verres silicatés dopés titane,

nous établirons nos principaux résultats sur les processus de réduction des ions Ti^{4+} sous irradiation ionisante, sur l'environnement des ions Ti^{3+} et sur les propriétés d'émission des verres dopés. La deuxième partie, plus courte et consacrée aux verres aluminoborosilicatés, nous permettra simplement d'étendre notre modèle à une classe de verre plus complexe. Enfin, nous conclurons et nous présenterons les perspectives ouvertes par notre étude; nous parlerons en particulier des travaux que nous avons démarré sur des références monocristallisées où l'environnement du titane est imposé par la structure.

Bibliographie

- [1] A. Payneau and L. Marmion. Brevet : "Raccord à bague à double sertissage". Technical Report 0407797, Senior Aerospace Ermeto, 2004.
- [2] P. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Optical Society of America*, 3 :125–133, 1986.
- [3] K. Berreth. Patent : "Solar collector, used for domestic water and/or space heating or for seawater desalination plants, has a thermally sprayed solar absorption coating containing titanium oxide or iron oxide". Technical Report DE 19933050A1, Berreth, K., 1998.
- [4] L. Chon-Chen. Patent : "Titanium aluminium tin alloy applied to gold club head". Technical Report US2008227566, Christie, Parker and Hale, LLP, 2008.
- [5] Q Yanbo, C. Danping, R. Jinjun, W. Botao, Q. Jianrong, and A. Tomoko. Blue emission from Eu^{2+} -doped high silica glass by near-infrared femtosecond laser irradiation. *journal of applied physics*, 103 :023108, 2008.
- [6] R. B Greeger, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, and P. Schultz. Investigation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 55 :27–43, 1983.
- [7] F. Olivier, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. Raman and EPR studies of β -irradiated oxide glasses : the effect of iron concentration. *Journal of non crystalline solids*, 351 :1061–1066, 2005.
- [8] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, and E. Malchukova. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 240 :146–151, 2005.
- [9] N. Ghoneim and M. Halawa. Effect of boron oxide on the thermal conductivity of some sodium silicate glasses. *Thermochimica Acta*, 83 :341–345, 1985.

- [10] R. Nageswara, Laxmi Kanth, R. Krishna, and N. Veeraiah. Influence of titanium ions on optical properties of AF-PbO-B₂O₃ glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 95 :373–386, 2005.
- [11] A. Shutz, D. Ehrt, M. Dubiel, X. Yang, B. Mosel, and H. Eckert. A multi-method characterization of borosilicate glasses doped with 1 up to 10 mol *Glass Science and Technology*, 77(6) :295–304, 2004.
- [12] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Nous allons ici présenter l'ensemble des méthodes et des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés au cours de notre étude. Nous commencerons par parler des conditions de synthèse des échantillons puis nous détaillerons les différentes méthodes de caractérisation que nous avons utilisées : résonance paramagnétique électronique (RPE) et simulation de spectres RPE, photoluminescence et spectroscopie Raman.

2.1 Synthèse et irradiation des échantillons

2.1.1 Choix des compositions

Nous avons travaillé sur deux classes de verre différentes : les verres silicatés (SiO_2 - Na_2O - TiO_2) et les verres alumino-borosilicatés (SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - TiO_2). Les silicates ont été choisis en raison de leur simplicité et car ils ont souvent servi de modèle pour l'étude de l'insertion du titane dans les verres (cf. par exemple [1–3]). Les verres alumino-borosilicatés ont été choisis en raison d'une part de la présence du bore qui améliore entre autres la conductivité thermique des verres [4] et d'autre part car il s'agit d'un verre déjà utilisé dans l'industrie, par exemple dans le domaine nucléaire comme matrices de stockage des déchets radioactifs [5]. Plusieurs études ont d'ailleurs été réalisées au laboratoire sur ces matériaux [5–7].

Ensuite, nous nous sommes limités aux verres faiblement dopés en titane, i.e. dopés au maximum à 5 %mol. en titane. Avec cette limite, nous sommes dans les mêmes ordres de grandeur que le dopage d'un cristal titane saphir utilisé comme source laser [8].

Pour comprendre l'influence des différents constituants du verre sur les processus de réduction du

titane sous irradiation ionisante, nous faisons varier la quantité de chacun des composants du verre ainsi que les doses d'irradiation totales. Dans le cas des verres silicatés, nous avons aussi reproduit certaines compositions de verres silicatés dopés titane déjà étudiées dans la littérature. Ces travaux nous donneront un modèle de l'environnement de l'ion Ti^{4+} que nous pourrions utiliser comme base de départ pour mieux comprendre les processus de réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} . Nous avons tout d'abord utilisé les études de F. Farges [9] d'une part et G. Henderson et J. St-Amour d'autre part [10] qui ont étudié par spectroscopie XANES l'environnement de l'ion Ti^{4+} dans des verres silicatés. Ensuite, nous avons utilisé les travaux de B. Mysen et D. Neuville [11] qui ont étudié par spectroscopie micro-Raman l'influence de la quantité de TiO_2 sur la structure des verres $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Enfin, d'autres travaux sur les verres silicatés ont montré que la polymérisation du réseau vitreux jouait un rôle important sur des propriétés du verre telles que par exemple la résistance à la corrosion [12]. Cette polymérisation est quantifiée par un coefficient appelé le « rapport $\frac{NBO}{T}$ » que nous définirons plus tard. Pour chacune des compositions choisies dans la littérature, nous avons donc réalisé un échantillon supplémentaire de même rapport $\frac{NBO}{T}$ mais dopé à 1 %mol en titane. L'ensemble des compositions des verres silicatés étudiés est présenté dans le tableau 2.1. Parmi ces compositions, seul l'échantillon nommé db 2 présente un caractère particulier : il s'agit d'un échantillon synthétisé par N. Ollier lors d'une précédente campagne d'étude. Nous l'avons inclus dans notre étude car sa composition s'accordait bien avec le reste de nos échantillons et qu'il nous sera utile lors des recuits. Enfin, outre le rapport $\frac{NBO}{T}$, le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ de chaque échantillon est également indiqué car il sera nécessaire à la compréhension.

Nom	SiO_2	Na_2O	TiO_2	$\frac{NBO}{T}$	$\frac{[Na]}{[Ti]}$	Réf.
ds 1	67	33	0	0,98	N/A	-
db 2*	65,3	32,7	2	0,97	32	-
ds 8	78	20	2	0,5	20	[9]
ds 9	76	20	4	0,5	10	[9]
ds 10	79	20	1	0,5	40	-
ds 11	64,7	34,3	1	1	68	[11]
ds 12	61,3	35,2	3,5	1,1	20	[10]
ds 13	54,8	40,2	5	1,3	16	[11]
ds 14	58,8	40,2	1	1,3	80	-

TABLEAU 2.1 – Composition théorique des échantillons de verre silicatés dopés titane (quantités expérimentées en % mol.). * db 2 a été synthétisé par N. Ollier au cours d'une étude antérieure. Les références sont les références bibliographiques dans lesquelles des échantillons de même composition ont été étudiés.

Dans le cas des verres alumino-borosilicatés dont les compositions sont présentées 2.2, nous avons fait varier les proportions de chaque constituant du verre en gardant toutefois le rapport $\frac{NBO}{T}$ fixé pour les échantillons numérotés de 1 à 20.

Nom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	$\frac{NBO}{T}$
bs 1	65,04	4,14	17,22	13,67			0,00	0,1
bs 2	64,35	4,09	17,04	13,53			1,00	0,1
bs 3	64,67	4,11	17,12	13,59			0,50	0,1
bs 4	64,86	4,12	17,17	13,63			0,20	0,1
bs 5	64,93	4,13	17,19	13,65			0,10	0,1
bs 6	64,96	4,13	17,20	13,66			0,05	0,1
bs 7	65,04	4,14	17,22			13,67		0,1
bs 8	64,35	4,09	17,04			13,53	1,00	0,1
bs 14	68,55	1,09	18,15	11,14			1,05	0,1
bs 16	65,70	3,13	17,39	12,76			1,02	0,1
bs 20	67,64	4,30	13,43	13,57			1,05	0,1
bs 22	55,24	3,52	14,63	25,76			0,86	0,5
bs 23	46,46	2,96	12,31	37,55			0,72	1,2
bs 24	42,33	2,70	11,21	43,31			0,66	1,3

TABLEAU 2.2 – Composition théorique des échantillons de verre alumino-borosilicaté dopés titane (quantités exprimées en % mol).

Pour terminer, il faut indiquer que les synthèses des verres silicatés et alumino-borosilicatés ont été effectuées en deux campagnes espacées d’une année. Dans la suite, les échantillons seront désignés par deux lettres correspondant à la classe du verre (ds : silicate, bs : alumino-borosilicaté) et par un nombre correspondant à son numéro d’apparition dans l’ordre des synthèses.

2.1.2 Synthèse

Nous commençons par peser avec précision les différentes poudres nécessaires. Pour l’homogénéiser, le mélange résultant est broyé mécaniquement dans un mortier en agate pendant 30 minutes en présence d’éthanol. A la fin du broyage, le mélange est transféré dans un creuset en platine et placé dans un four à air Pyrox RKB 21. On applique alors à l’échantillon le programme en température présenté sur la figure 2.1 et composé d’abord d’une montée en 3h jusqu’à 850 °C puis d’un palier de 10h à 850 °C et enfin d’une nouvelle montée de 3h jusqu’à 1600 °C.

Le long palier de 10 h à 850 °C sert à la décarbonatation des échantillons, c’est à dire à l’évaporation des carbonates CO₂ intégrés au mélange par l’intermédiaire des poudres telles que Na₂CO₃, K₂CO₃ et CaCO₃. Une discussion sur le rôle, la pertinence et les pertes de masses induites par ce palier se trouve en annexe B. Enfin, la montée finale jusqu’à 1600 °C assure que le mélange au sein du creuset est bien liquide et qu’il sera possible de le faire sortir simplement en retournant le creuset.

A l’issue du cycle de température, les échantillons sont coulés sur une plaque de cuivre. Ils sont ensuite recuits sous air 3h à 500 °C afin de relâcher les contraintes internes au verre. Après le recuit, les échantillons sont découpés sur une scie circulaire LabCut 2020 puis polis sur une polisseuse Mecapol

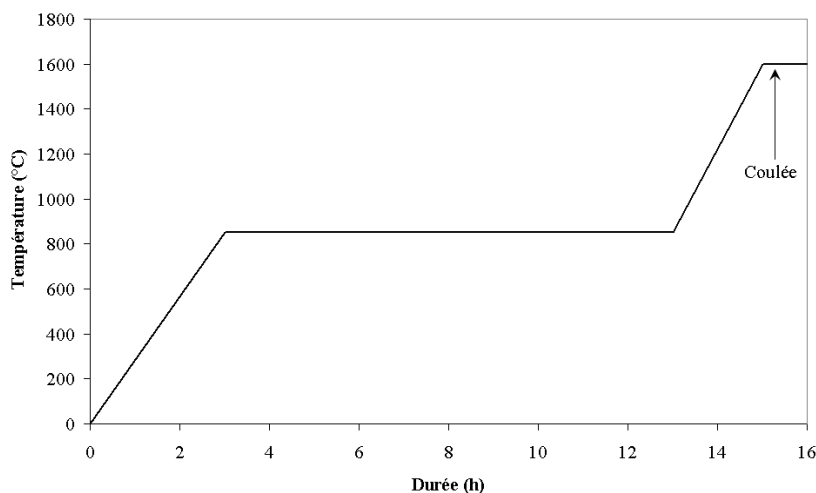


FIGURE 2.1 – Cycle de température utilisé pour la synthèse des échantillons.

P230.

A l'issue de ces opérations les différents morceaux de verre découpés et polis sont débités à l'aide d'un stylo diamanté jusqu'à ce que tous les échantillons puissent s'inscrire dans un pavé de 4 x 5 x 1 mm et que leur masse soit comprise entre 15 et 20 mg. Ces dimensions limites ont été choisies en fonction des dimensions des porte-échantillons disponibles pour l'irradiation. En revanche, l'intervalle de masse a été fixé arbitrairement.

2.1.3 Irradiations

Nous avons procédé à des irradiations de deux natures différentes : des irradiations β et γ . Les irradiations β ont été réalisées sur l'accélérateur Van de Graaff du Laboratoire des Solides Irradiés (LSI, École Polytechnique, France) à une énergie de 2,5 MeV et à un courant de 10 μ A. Au cours des irradiations, la température, contrôlée par un thermocouple directement fixé sur la sole du porte échantillon refroidi à l'eau, n'a pas dépassée 80 °C.

Les irradiations γ ont quant à elles été réalisées au Centre National des Sciences et Technologies Nucléaire à Sidi-thabet (Tunisie). La source, destinée à un usage industriel, est constituée de deux cylindres encastrables contenant chacun 4 crayons de ^{60}Co . Les échantillons sont disposés sur un plateau à l'air libre à proximité de la source et sont irradiés lorsque la source fonctionne pour son usage commercial. Il y a donc eu de nombreuses interruptions lors de l'irradiation. Le débit de dose total est déterminé à l'aide d'un dosimètre Fricke.

Afin de comparer plus facilement les différentes doses appliquées aux échantillons, nous utiliserons

comme unité de référence le Gray (Gy). Pour mémoire, cette unité est l'unité du système international de dose absorbée due à des radiations ionisantes et on a : $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$.

Les doses d'irradiation β et γ reçues par les échantillons sont indiquées pour chaque classe de verre dans les tableaux 2.3 et 2.4. Souvent, en raison du nombre limité d'échantillons pouvant être irradiés à chaque campagne d'irradiations, nous avons dû réaliser plusieurs séances d'irradiations identiques sur différents échantillons pour irradier tous les échantillons. Dans ce cas, nous avons fait en sorte d'obtenir à chaque fois les doses les plus proches possibles. Par exemple, l'échantillon ds 8 a été irradié à $3,37 \times 10^5 \text{ Gy}$ et deux jours plus tard, ds 12 a été irradié à $3,40 \times 10^5 \text{ Gy}$.

Nature	doses appliquées
Irradiation β	3.37×10^5 ; 3.24×10^6 ; 3.23×10^7 ; 2.75×10^8 ; 5.53×10^8 ; 1.68×10^9
Irradiation γ	1×10^7

TABLEAU 2.3 – Doses β et γ (en Gy) appliquées aux échantillons de verre silicatés dopés titane.

Nature	doses appliquées
Irradiation β	3.37×10^5 ; 3.24×10^6 ; 3.23×10^7 ; 2.75×10^8 ; 5.53×10^8 ; 1.68×10^9
Irradiation γ	1×10^4 ; 1×10^5 ; 1×10^6 ; 1×10^7

TABLEAU 2.4 – Doses β et γ (en Gy) appliquées aux échantillons de verre alumino-borosilicatés dopés titane.

2.1.4 Erreurs expérimentales

De nombreuses erreurs peuvent entacher la synthèse des échantillons et l'une des premières est l'erreur sur la composition. En effet, les compositions présentées ci-dessus sont des compositions théoriques mais il existe sans doute lors de la synthèse des variations dues à des imprécisions de pesée ou des évaporations (notamment des alcalins) lors du cycle de température. Nous ne connaissons donc pas la composition réelle de nos échantillons à la fin de la synthèse. Pour la déterminer, nous pourrions faire un dosage chimique des différents constituants du verre. Toutefois, puisque tous les échantillons ont été synthétisés suivant le même protocole, on peut supposer que les éventuelles évaporations des constituants du verre lors du cycle de température sont les mêmes pour tous les échantillons. Autrement dit, nous pouvons supposer que l'écart entre la composition chimique théorique et la composition chimique réelle est constant et identique pour tous nos échantillons.

2.2 Recuits

Nous avons procédé sur certains échantillons à des recuits sous air isochrones de 15 minutes à différentes températures dans un four à air ADAMEL T05HT alimenté par un bloc de puissance Eurotherm. La température a été mesurée par des thermocouples reliés à un afficheur ThermoEst. Afin de minimiser l'erreur expérimentale, on a pris soin de placer la soudure chaude du thermocouple au plus près de l'échantillon. A l'issue du recuit, l'échantillon est placé dans le cryostat hélium du spectromètre RPE et le refroidissement commence immédiatement.

2.3 Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

2.3.1 Présentation de la RPE

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est l'une des principales méthodes de caractérisation que nous avons utilisée au cours de notre étude. Dans les paragraphes qui suivent nous allons présenter son principe et les principales notions dont nous avons besoin pour correctement interpréter les spectres. Pour aller plus loin, le lecteur pourra se référer aux nombreux ouvrages existant sur le sujet comme par exemple [13–16].

2.3.1.1 Qu'est ce que la RPE ?

Certains milieux possédant une aimantation naturelle totale nulle peuvent acquérir une aimantation totale non nulle lorsqu'ils sont mis en présence d'un champ magnétique. Si cette aimantation est proportionnelle au champ magnétique appliqué, qu'elle est dirigée dans le même sens que le champ appliqué et qu'elle disparaît lorsqu'on coupe le champ alors on dit que ce milieu est un milieu *paramagnétique*. La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE ou *Electron Paramagnetic Resonance*, *EPR* en anglais), aussi appelée Résonance Electronique de Spin (*Electron Spin Resonance* ou *ESR* en anglais) est une puissante méthode de spectroscopie des milieux paramagnétiques.

Physiquement, un milieu paramagnétique est constitué d'un ensemble d'atomes ou d'ions ayant un caractère paramagnétique dilués dans une matrice n'ayant pas de propriétés magnétiques. L'aimantation de ce milieu peut alors être vue comme le résultat de la somme des moments magnétiques de chacun des atomes ou ions paramagnétiques. Le moment magnétique d'un atome ou d'un ion peut lui résulter du moment magnétique induit par le spin de ses électrons. Suivant le principe de Pauli, si un électron s'associe à un autre électron au sein d'une paire alors ces deux électrons auront des spins opposés. Le moment magnétique total sera donc nul et par conséquent, la participation de ces deux électrons à l'aimantation

totale du matériau sera nulle aussi. Les matériaux paramagnétiques sont donc souvent des matériaux ayant des électrons célibataires tels que les métaux de transition. Pour expliquer les phénomènes à la base de la RPE, nous étudierons donc principalement dans la suite le cas de systèmes contenant un unique électron célibataire mais les modèles décrivant le cas d'un système contenant plusieurs électrons célibataires existent bien entendu (dans ce cas, on pourra se reporter par exemple à [13, 16]).

Le principe de la RPE repose sur l'effet Zeeman. Pour expliciter cet effet, considérons un système comportant un électron célibataire de spin $s = \pm \frac{1}{2}$ et d'énergie E . Si l'on plonge ce système dans un champ magnétique H , les niveaux d'énergie du système vont se séparer en $2s + 1 = 2$ états. C'est l'effet Zeeman. Chacun de ces états sera caractérisé par un nombre quantique m_s appelé *nombre quantique de spin*. Dans notre cas, $m_s = \pm \frac{1}{2}$ (figure 2.2). L'énergie de chacun de ces niveaux sera alors donnée par : $m_s g \beta H$ où H est l'intensité du champ magnétique, β est une constante appelée *magneton de Bohr* et g est un facteur caractéristique de l'espèce considérée et appelé *facteur de Landé*. La différence d'énergie entre deux niveaux sera donc $\Delta E = g \beta H$.

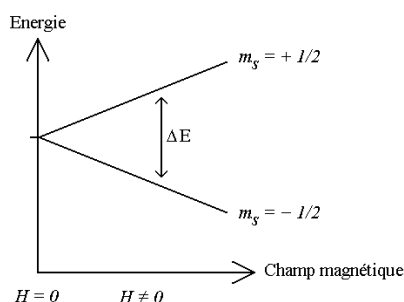


FIGURE 2.2 – L'effet Zeeman : sous l'action d'un champ magnétique il y a éclatement des niveaux d'énergie.

Imaginons maintenant que l'on superpose au champ magnétique \mathbf{H} une onde électromagnétique de fréquence ν et d'énergie $h\nu$ où h est la constante de Planck. Si la fréquence de cette onde est choisie telle que $h\nu = \Delta E$ alors l'onde électromagnétique pourra être absorbée par l'électron si celui-ci se trouve sur le niveau de plus basse énergie. On a dans ce cas l'équation suivante :

$$h\nu = g\beta H$$

Cette équation est appelée *condition de résonance en RPE*. En mesurant en fonction du champ magnétique appliqué la quantité d'énergie perdue par l'onde électromagnétique lors de son passage sur l'échantillon, on peut en déduire l'existence d'une transition¹ RPE dans l'échantillon. En pratique, la

1. C'est à dire un point en champ H pour lequel la condition de résonance est satisfaite.

RPE consiste donc simplement à rechercher les valeurs de la fréquence ν (le champ magnétique est alors fixe) ou du champ magnétique H (et la fréquence ν est alors fixe) répondant à la condition de résonance.

Ce modèle très simple permet de comprendre le principe de la RPE. Dans la pratique, de nombreux autres phénomènes peuvent modifier le nombre, la position ou l'intensité des transitions RPE. Nous en détaillerons quelques uns ci-après mais avant cela, nous allons dire un mot du passage de l'approche classique à l'approche quantique. En effet, il est possible de faire une description quantique complète du phénomène de résonance paramagnétique électronique. Pour cela, on commence par décrire l'état d'un électron appartenant à un atome ou un ion grâce à quatre nombres quantiques. Le premier, noté n , est le nombre quantique principal. Le deuxième, noté l , est le nombre quantique orbital. Il traduit l'existence d'une quantification du moment orbital et ses valeurs sont entières et strictement positives. Le troisième nombre quantique, m_l , est appelé nombre quantique magnétique et traduit la quantification du moment magnétique. Enfin, le dernier nombre quantique est m_s que nous avons déjà rencontré. Ces quatre nombres quantiques permettent de caractériser l'état $|\phi\rangle$ d'une particule. Si l'on veut connaître l'énergie E associé à l'état $|\phi\rangle$, on utilise l'opérateur hamiltonien \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} |\phi\rangle = E |\phi\rangle$$

Si on ne considère que l'interaction Zeeman, on alors peut montrer [13] que l'hamiltonien \mathcal{H} est égal à :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}$$

où \mathbf{g} et \mathbf{H} sont des tenseurs, \mathbf{S} est la matrice de spin de l'espèce considérée et β est toujours le magnéton de Bohr.

Rappelons maintenant que en mécanique quantique, tous les opérateurs sont hermitiens [17]. Par construction il est donc toujours possible de trouver une base dans laquelle cet opérateur s'exprime par une matrice diagonale. Dans la suite de notre propos, nous supposons que nous nous plaçons toujours dans une telle base et les opérateurs que nous considérerons seront donc toujours diagonaux.

Supposons maintenant que le noyau de l'atome ou de l'ion que nous considérons possède également un spin. C'est par exemple le cas de l'atome d'hydrogène [13]. Ce *spin nucléaire* peut, comme le spin électronique, induire un moment magnétique intrinsèque au noyau. Le champ magnétique ainsi induit peut perturber les électrons et modifier la position des différents niveaux d'énergie : c'est l'*effet hyperfin*. Pour en tenir compte, on rajoute des termes dans l'opérateur hamiltonien qui devient alors :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}$$

où A est la matrice des constantes de couplage hyperfin et \mathbf{I} est la matrice de spin nucléaire. La présence de ce terme supplémentaire dans l'hamiltonien va induire une levée de dégénérescence supplémentaire en $2I + 1$ sous niveaux de chacun des niveaux d'énergie de l'électron célibataire. De nombreux exemples de ce phénomène ainsi qu'une description plus complète peuvent être par exemple trouvés dans [13]. Enfin, notons que les niveaux d'énergie des électrons d'un atome ou d'un ion peuvent aussi être perturbés par le champ magnétique résultant du spin nucléaire du noyau de l'atome ou de l'ion voisin de l'atome ou de l'ion considéré. Dans ce cas on parle alors d'effet *super-hyperfin* [13, 16].

2.3.1.2 Cas des poudres et des verres

Considérons, dans une approche classique, la rotation d'un électron autour du noyau d'un atome. L'électron est une particule massique et chargée. On peut donc facilement montrer [13, 18] que la rotation de cet électron implique l'existence d'un moment magnétique μ dirigé perpendiculairement au plan de la rotation. Soit z l'axe perpendiculaire au plan de rotation et μ_z le moment magnétique. On peut alors montrer que $\mu_z = g\beta m_s$.

Si on plonge cet électron dans un champ magnétique H , son énergie sera $U = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$ i.e. $U = -|\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}| \cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H})$. Si $\boldsymbol{\mu}$ et \mathbf{H} sont alignés alors $\cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H}) = \pm 1$ et puisque $m_s = \pm \frac{1}{2}$ la différence d'énergie entre niveaux sera $\Delta U = g\beta H$. En revanche, si μ_z et H ne sont pas alignés alors la différence d'énergie entre niveaux dépendra de l'angle entre le moment magnétique μ_z et le champ magnétique H appliqué :

$$\Delta U = \beta g H \cos(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{H})$$

Dans un cristal, la structure atomique est régulière et tous les moments magnétiques des espèces paramagnétiques sont orientés dans la même direction. En faisant tourner un échantillon cristallin par rapport à la direction du champ magnétique appliqué, on peut faire varier à fréquence fixée la position en champ de la résonance RPE. On peut ainsi déterminer l'orientation du moment magnétique μ_z par rapport au champ magnétique appliqué et en déduire des informations sur la structure cristalline de l'échantillon considéré.

Dans une poudre ou dans un matériau amorphe en revanche, la structure atomique ne contraint pas les moments magnétiques à être tous orientés dans la même direction. Au contraire, statistiquement, on

s'attend à obtenir simultanément toutes les orientations possibles du moment magnétique par rapport au champ magnétique appliqué. Le spectre RPE d'un verre ou d'une poudre contenant une espèce paramagnétique sera donc la somme des transitions RPE pour toutes les directions de l'espace. Par conséquent un spectre de poudre ne permet pas d'associer une raie et une valeur de g dans une direction précise de l'espace. Par exemple, en étudiant un spectre RPE de poudre ou de verre, il est impossible de dire quelle raie est due à g_x . Par convention, nous prendrons donc dans la suite de ce manuscrit :

$$g_x < g_y < g_z$$

2.3.1.3 Cas d'un milieu anisotrope

On dit qu'un milieu est isotrope lorsqu'il est homogène dans toutes les directions de l'espace. Dans ce cas simple, les différentes valeurs présentes sur la diagonale du tenseur g et correspondant aux valeurs de g dans les différentes directions de l'espace seront toutes identiques. Au contraire, un milieu anisotrope est un milieu qui n'est pas homogène dans toutes les directions de l'espace. Dans le cas où l'environnement d'une espèce paramagnétique ne présente aucune symétrie, les valeurs de g dans les différentes directions seront différentes. Ces deux cas différents induisent des spectres RPE différents (figure 2.3).

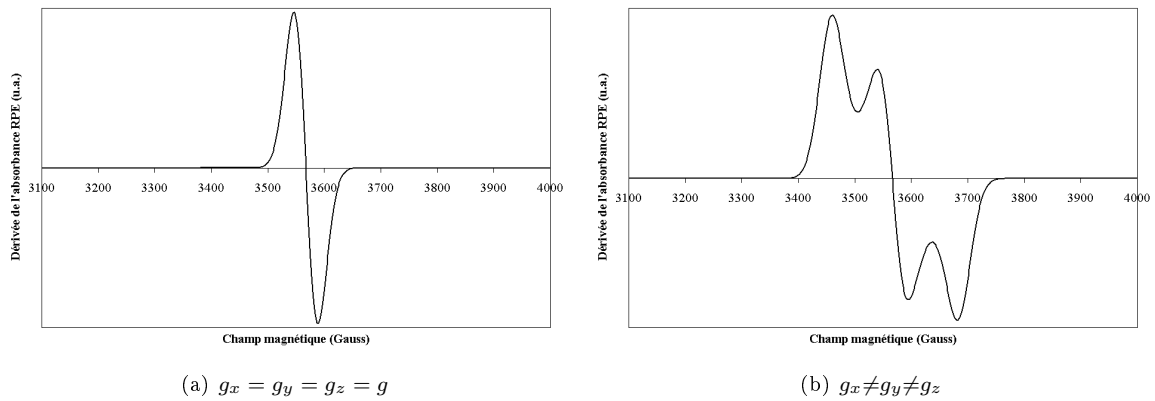


FIGURE 2.3 – Effet des valeurs de g sur la forme du spectre RPE.

Enfin s'il existe une symétrie intermédiaire, par exemple une symétrie axiale, alors il est possible que deux des valeurs de la diagonale du tenseur g soient identiques. Dans ce cas, on désigne par convention ces deux valeurs par le symbole g_{\perp} et la troisième par $g_{//}$.

2.3.1.4 Montage expérimental de RPE

En pratique, pour étudier les résonances paramagnétiques d'un échantillon, nous avons besoin de deux choses : un champ magnétique pour induire l'effet Zeeman et une onde électromagnétique incidente pour induire la transition. Avec ces deux éléments on pourra induire des transitions RPE lorsque la condition :

$$h\nu = g\beta H$$

sera satisfaite. Si l'on ne connaît pas à priori la position en champ et en fréquence de la résonance, nous pouvons la rechercher en effectuant un balayage soit en fréquence (et dans ce cas on garde le champ magnétique fixe) soit en champ magnétique (fréquence fixe). Bien que ces deux solutions soient équivalentes, la majorité des spectromètres [13] fonctionnent grâce à la deuxième solution. Pour chaque valeur du champ magnétique ils mesurent ainsi la puissance de l'onde électromagnétique incidente absorbée par l'échantillon.

Plusieurs bandes de fréquence existent. On les désigne en général par des lettres et la plus utilisée est la bande X qui correspond à des fréquences de l'ordre de 9,4 GHz. Une autre bande très utilisée est la bande Q pour fréquences d'environ 34 GHz. D'autres bandes existent encore mais elles sont plus rarement utilisées car elles nécessitent des aimants capables de générer des champs magnétiques beaucoup plus intenses².

Dans notre cas, nous avons principalement utilisé un spectromètre en bande X Bruker EMX avec une modulation d'amplitude de 1 Gauss et une fréquence de modulation de 100 kHz. La fréquence a été contrôlée grâce à un fréquencesmètre Systron Donner 6245 A. Les spectres ont été enregistrés grâce au logiciel Win EPR version 4.30 révision 01. Pour faire des mesures à basse température, nous avons couplé le spectromètre à un cryostat à hélium liquide Oxford ESR 900 permettant des mesures jusqu'à 4 K. Une partie de nos spectres RPE a été enregistrée sur un spectromètre en bande Q ($\nu = 33,9$ GHz) de l'Institut des Nano Sciences de Paris à basse température (4 K) et avec une puissance de 4,4 mW.

Enfin, la courbe $Y(H)$ représentant l'évolution de la puissance absorbée en fonction du champ magnétique est appelée *courbe d'absorbance*. Pour des raisons de sensibilité, les spectromètres RPE produisent souvent en sortie non pas la courbe d'absorbance $Y(H)$ mais plutôt la dérivée première par rapport au champ magnétique de la courbe d'absorbance $\frac{dY(H)}{dH}$ ou plus simplement $\frac{dY}{dH}$.

2. En effet, suivant l'effet Zeeman, plus le champ appliqué sera grand, plus l'écart en énergie entre les niveaux sera grand. Or, la condition de résonance RPE impose que l'énergie $h\nu$ de l'onde incidente soit égale à cet écart entre niveaux d'énergie. Travailler à très haute fréquence suppose donc que l'écart entre les niveaux d'énergie est très grand, c'est à dire que l'on travaille avec des champs magnétiques très intenses.

2.3.2 Conditions d'enregistrement des spectres RPE de Ti^{3+}

2.3.2.1 Choix de la température de travail

Considérons un matériau isolant contenant des ions dotés d'un même moment magnétique permanent. Les différents sites sont supposés suffisamment éloignés les uns des autres pour que l'on puisse négliger les interactions magnétiques entre eux. En l'absence de champ magnétique extérieur, l'agitation thermique tend à donner une orientation totalement aléatoire aux différents moments magnétiques et conduit donc à une aimantation totale nulle. En revanche, si on plonge ce matériau dans un champ magnétique, chaque moment va avoir tendance à s'orienter suivant le champ. L'aimantation totale résultera donc de la compétition entre ces deux phénomènes : l'orientation des moments magnétiques suivant le champ et l'orientation due à l'agitation thermique [18]. Pour en rendre compte, on peut définir la *susceptibilité paramagnétique* χ_m du matériau, c'est à dire une grandeur quantifiant la capacité du matériau à acquérir une aimantation globale lorsqu'il est plongé dans un champ magnétique. On peut montrer [13, 18] que χ_m s'exprime par :

$$\chi_m = \frac{C}{T}$$

où C est une constante appelée *Constante de Curie* et T est la température. χ_m est liée à la proportion d'électrons induisant un moment magnétique orienté suivant le champ ou non. Puisque l'énergie de ces électrons dépend précisément de l'orientation de leur moment magnétique par rapport au champ appliqué ($E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$) alors, le nombre de transitions RPE existant pour une valeur de champ donnée dépendra de la susceptibilité paramagnétique du matériau. L'intensité du signal RPE sera donc inversement proportionnelle à la température de l'échantillon [13]. Pour maximiser l'intensité du signal, on aura donc intérêt à travailler à la plus basse température possible.

De surcroît, la température a souvent un effet sur la largeur de raie. Pour expliciter cela, nous avons besoin de la notion de temps de relaxation spin-réseau qui sera développée dans le prochain paragraphe. D'ici là, retenons simplement que si la largeur de raie est gouvernée par un temps de relaxation spin - réseau τ_1 faible, comme c'est le cas pour les ions de transition et le titane notamment [13, 19], une température trop élevée peut entraîner un élargissement très important et donc une déformation très importante du spectre RPE de l'ion Ti^{3+} . Là encore, on aura intérêt à travailler à la plus basse température possible.

Suite à ces considérations sur la température, nous avons initialement prévu d'utiliser un cryostat pour enregistrer nos spectres RPE à la température de l'hélium liquide, 4 K. Toutefois, en faisant nos

premières mesures, nous avons constaté que pour une raison inexpliquée, le bruit de mesure sur le spectre RPE de Ti^{3+} enregistré à 4 K augmentait fortement avec le champ magnétique. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce phénomène mais nous n'avons malheureusement pas pu résoudre ce problème. Nous avons donc du trouver un compromis entre le bruit de mesure induit par l'appareil expérimental et la température de mesure. Après plusieurs essais nous avons finalement choisi de prendre $T = 20 \text{ K}$ comme température de référence.

En revanche, lorsque nous avons enregistré le spectre RPE des défauts d'irradiation, nous avons choisi de travailler à température ambiante pour éviter les problèmes de saturation du signal.

2.3.2.2 Choix de la puissance de travail

Considérons maintenant un système comportant deux niveaux d'énergie dégénérés et appliquons un champ magnétique sur ces deux niveaux. L'effet Zeeman va induire une levée de dégénérescence. Appelons alors ΔU la différence d'énergie existant entre ces deux niveaux et supposons enfin que ces deux niveaux sont peuplés par un ensemble de spins sans interaction entre eux. Évidemment, la répartition des spins sur les deux niveaux dépendra de l'énergie de chacun de ces spins, i.e. de la température du système. Suivant cette idée, on peut montrer que la population de spins sur chacun de niveaux peut se calculer par :

$$\frac{N_u}{N_l} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_b T}\right)$$

où N_u est le nombre de spins sur le niveau de plus haute énergie, N_l le nombre de spins sur le niveau de plus basse énergie, k_b la constante de Boltzmann et T la température. Si maintenant on fournit de l'énergie à ce système, par exemple en envoyant une onde électromagnétique de fréquence ν telle que $h\nu = \Delta U$ alors une partie des spins initialement présents sur le niveau de plus basse énergie vont absorber l'énergie apportée par l'onde électromagnétique et passer du niveau bas vers le niveau haut. Le système va alors essayer de retourner dans son état précédent en transférant progressivement son excédent d'énergie à son environnement. La quantité d'énergie $\delta U(t)$ transférée par le système à son environnement au bout d'un temps t s'exprimera par :

$$\delta U = \delta U_0 \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_1}\right)$$

où δU_0 est l'énergie excédentaire au temps $t = t_0$, et τ_1 est un temps caractéristique du système appelé *temps de relaxation spin-réseau*. Ce temps de relaxation spin-réseau peut être vu comme le degré

de connexion entre le système et son environnement [13]. Un modèle en particulier, le modèle dit “modèle de Bloch” permet d’expliquer l’origine de ce temps de relaxation [13].

Plus on fournira d’énergie au système par unité de temps, c’est à dire plus la puissance de l’onde électromagnétique envoyée sera grande, plus le nombre de transitions du niveau bas au niveau haut sera rapide. Imaginons alors que l’on donne de l’énergie au système trop rapidement, c’est à dire que le système n’ait pas le temps de relaxer l’énergie excédentaire avant que de l’énergie lui soit à nouveau fournie. Les populations du niveau haut et du niveau bas vont s’égaliser et on dira alors que l’on a atteint la *puissance de saturation*. Cela se traduira sur le spectre RPE par un élargissement des raies.

Puissance de saturation à 20 K pour les ions Ti^{3+} Comme nous le verrons dans les parties suivantes, les spectres RPE de l’ion Ti^{3+} dans nos échantillons peuvent présenter de grandes différences de formes. Nous avons donc choisi de déterminer la puissance de saturation dans deux cas extrêmes correspondant aux spectres RPE de l’ion Ti^{3+} dans les échantillons de verre silicaté ds 9 et ds 14 irradiés β . Pour cela, nous avons enregistré les spectres à $T = 20\text{ K}$ pour différentes puissances et nous les avons normalisés au gain et à la masse de l’échantillon (cf. paragraphe suivant). Nous avons ensuite représenté figure 2.4 l’évolution de l’intensité pic à pic de ces spectres en fonction de la racine carrée de la puissance. L’insert montre un agrandissement de ces courbes aux plus faibles puissances.

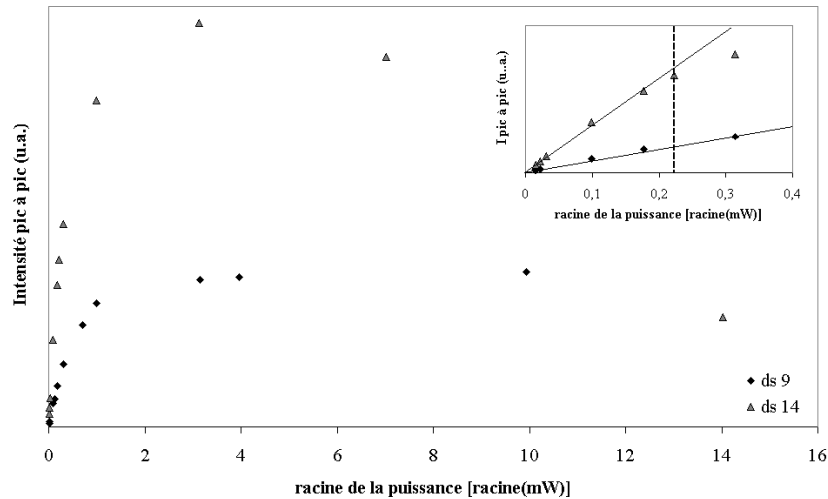


FIGURE 2.4 – Courbes de saturation à $T = 20\text{ K}$ pour deux échantillons de verre $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ ds 9 et ds 14 irradiés β à $3,23 \times 10^7\text{ Gy}$. *Insert* : agrandissement des deux courbes de saturation au plus faibles puissances. La droite en pointillés correspond à la puissance à laquelle nous avons choisi de travailler, c’est à dire $50\text{ }\mu\text{W}$.

Grâce à ces courbes, nous déterminons la puissance de saturation p_{sat} , c’est à dire la puissance

maximale pour laquelle l'intensité pic à pic du signal évolue de façon linéaire avec la racine carrée de la puissance de l'onde envoyée sur l'échantillon :

$$p_{sat}^{Ti} = 50 \mu\text{W}$$

Cette puissance sera dorénavant choisie comme puissance de référence.

Puissance de saturation à l'ambiante pour les défauts En appliquant la même méthode que ci dessus nous déterminons la courbe de saturation à température ambiante du spectre RPE des défauts d'irradiation. Cette courbe, obtenue en travaillant sur l'échantillon de verre silicaté ds 8 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy, est présentée sur la figure 2.5.

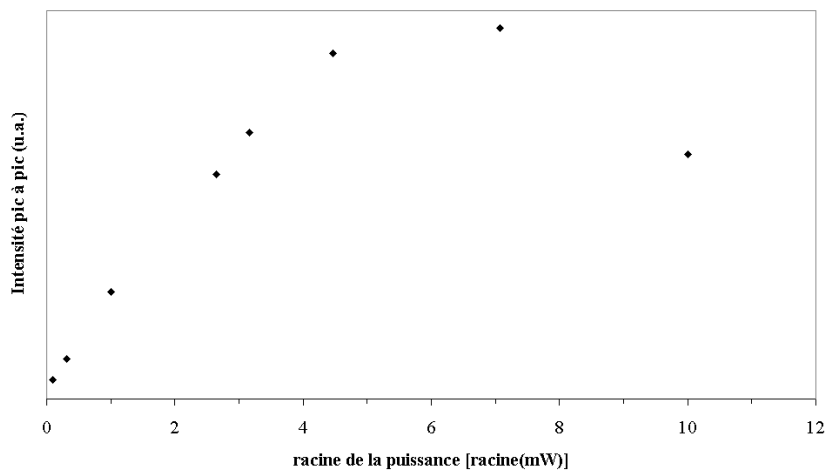


FIGURE 2.5 – Courbe de saturation à température ambiante du spectre RPE des défauts d'irradiation dans le verre silicaté ds 8 irradié aux β à $1,68 \times 10^9$ Gy.

Nous en déduisons :

$$p_{sat}^{defauts} = 5 \text{ mW}$$

2.3.2.3 Choix du nombre d'acquisitions

On peut montrer que le bruit de la mesure diminue en fonction de la racine du nombre d'acquisition des spectres. Chaque spectre requérant un certain temps d'acquisition, de l'ordre de quelques minutes, nous avons dû trouver un compromis entre le nombre d'acquisitions (et donc le bruit entachant la mesure) et le temps total passé à enregistrer le spectre. Après plusieurs essais nous avons arbitrairement choisi

de faire deux acquisitions pour chacun de nos spectres RPE.

2.3.3 Normalisation des spectres RPE

Des conditions d'enregistrement identiques ne permettent pas forcément d'avoir des spectres RPE immédiatement comparables car l'intensité des spectres dépend de deux paramètres, le gain et la masse de l'échantillon. Le gain est un facteur multiplicatif appliqué par le spectromètre au signal analogique issu du dispositif de mesure. Pour comparer l'intensité de deux spectres RPE, il faut donc que leur gains soient égaux. Nous avons donc arbitrairement choisi de normaliser le gain de tous nos spectres RPE à 10 000 suivant la relation :

$$\left. \frac{dY}{dH} \right|_{gain} = \frac{\frac{dY}{dH} \times 10000}{G}$$

où $\frac{dY}{dH}$ est le signal délivré par le spectromètre et $\left. \frac{dY}{dH} \right|_{gain}$ est la dérivée de l'absorbance expérimentale normalisée au gain G .

Le deuxième paramètre influençant l'intensité du spectre RPE est la masse de l'échantillon. De la même façon que ci dessus, nous avons arbitrairement choisi de normaliser la masse m de nos échantillons à 100 mg par :

$$\left. \frac{dY}{dH} \right|_{gain,masse} = \left. \frac{dY}{dH} \right|_{gain} \times \frac{100}{m}$$

où $\left. \frac{dY}{dH} \right|_{gain,masse}$ est le signal expérimental normalisé au gain et à la masse. Dans la suite de ce document, tous les signaux expérimentaux que nous présenterons seront toujours ainsi normalisés au gain et à la masse et donc, directement comparables. Par souci de lisibilité, nous omettrons donc l'indice « gain, masse ».

2.3.4 Erreur expérimentale

Plusieurs paramètres peuvent participer à l'erreur expérimentale entachant les spectres RPE. Il y a la position de l'échantillon dans la cavité, le bruit de mesure électronique dû au spectromètre, les variations de températures autour de la température visée ... Tous ces paramètres vont s'ajouter pour modifier l'intensité du spectre PRE. Pour déterminer l'erreur totale, nous avons pendant une semaine au début de chaque journée de mesure, enregistré le spectre RPE de l'échantillon bs 2 irradié à $3,27 \times 10^5$ Gy. A chaque fois, l'échantillon a été replacé dans la cavité et la température et la puissance réajustées. En déterminant l'erreur induite sur l'ensemble de ces spectres, nous avons donc l'erreur totale existant

sur l'ensemble de nos spectres RPE. Après calcul, nous obtenons une erreur maximale sur la valeur expérimentale de la dérivée de l'absorbance RPE de :

$$\frac{\Delta Y}{Y} = 4,8 \%$$

Dorénavant, nous considérerons qu'il s'agit là de l'erreur entachant tous nos spectres expérimentaux.

2.3.5 Erreur sur les valeurs de g

Le pas en champ de nos spectres RPE, déterminé par les réglages du spectromètre, est de 0,5 Gauss. Par ailleurs, en essayant plusieurs fois de déterminer manuellement la position d'un extremum sur un spectre RPE expérimental, nous avons estimé que l'erreur faite lors de la lecture et de l'interprétation de nos spectres était d'environ 5 Gauss, c'est à dire bien supérieure au pas en champ magnétique.

En appliquant la condition de résonance RPE, nous pouvons déterminer l'erreur ainsi induite lors de la lecture des valeurs de g :

$$\Delta g = \frac{h\nu}{\beta H_1} - \frac{h\nu}{\beta H_2}$$

Où H_1 et H_2 sont deux points en champs séparés de ± 5 Gauss. En nous plaçant à 3500 Gauss, i.e. dans le domaine du spectre des ions Ti^{3+} , et à $\nu = 9,490$ GHz nous obtenons $\Delta g = \pm 0,003$. Cette valeur est donc l'erreur commise sur les valeurs de g que nous déterminons expérimentalement.

2.3.6 Revue bibliographique de la RPE de l'ion Ti^{3+}

L'ion Ti^{3+} est un ion de spin électronique $S = \frac{1}{2}$, de spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ et de configuration électronique $3d^1$. L'isotope naturel le plus répandu est le ^{48}Ti mais il existe cinq autres isotopes stables de masses comprises entre 46 et 50 [20]. Dans la littérature, de très nombreux travaux portent sur l'étude par RPE de cet ion dans des verres [21–24], des cristaux [21, 25–32] ou d'autres milieux comme par exemple des sol-gels [33]. Nous allons ici présenter de façon non exhaustive plusieurs de ces études.

Commençons par le cas des verres. N. Iwamoto *et al.* ont étudié le spectre RPE de Ti^{3+} formé dans des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 synthétisés sous atmosphère réductrice [22]. Ils enregistrent des spectres RPE dont la forme laisse supposer l'existence d'un site de symétrie axiale. Les valeurs de g associées sont comprises entre 1,904 et 1,907 pour $g_{//}$ et entre 1,966 et 1,971 pour g_{\perp} . Les auteurs attribuent ces raies à des sites dans lesquels l'ion Ti^{3+} est entouré d'un octaèdre d'oxygène compressé suivant la direction z . De même, S. Arafa et A. Bishay ont étudié le spectre RPE de l'ion Ti^{3+} formé sous atmosphère

réductrice ou sous irradiation γ dans les verres de composition $(70-x)\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{CaO} - x\text{TiO}_2$ [34]. Les spectres RPE de Ti^{3+} obtenus sont centrés vers $g \simeq 1,942$ et ont une forme isotrope large d'environ 65 Gauss. S. Arafa et A. Bishay montrent alors que l'irradiation γ et la synthèse sous atmosphère réductrice conduisent à des sites de Ti^{3+} engendrant quasiment les mêmes spectres RPE. En s'appuyant notamment sur cette observation, ils attribuent les spectres RPE obtenus à des ions Ti^{3+} présents dans des octaèdres distordus d'oxygènes. Suite à cette étude, S. Arafa a poursuivi ses travaux sur les verres boratés dopés titane en modifiant cette fois-ci la nature des alcalins (K_2O , Na_2O , Rb_2O) et en irradiant ses échantillons à température ambiante avec des rayons X [24]. S. Arafa observe différents spectres de l'ion Ti^{3+} dont les valeurs de g sont présentées dans le tableau 2.5 en parallèle de celles relevées dans les travaux déjà cités. Les spectres obtenus sont encore une fois attribués à des ions $^{VI}\text{Ti}^{3+}$ dans des octaèdres distordus. S. Arafa montre également que la forme des spectres RPE dépend de la concentration en alcalins du verre. Enfin, Y. Kim et P. Bray ont étudié par RPE l'ion Ti^{3+} dans des verres de titanates alcalins irradiés γ [21]. Les spectres seront décrits en détail au paragraphe 4.3.4 mais les valeurs de g associées sont présentées dans le tableau 2.5. Encore une fois, les auteurs attribuent les spectres observés à des ions Ti^{3+} en coordinence VI.

Matrice	g_x	g_y	g_z	Réf.
$\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$	1,941	1,941	1,963	[23]
$\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	1,94	1,94	1,96	[24]
$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	1,939	1,939	1,967	[24]
$\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	1,939	1,939	1,975	[24]
$\text{Rb}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$	1,939	1,939	1,965	[24]
$10 \text{ Na}_2\text{O} - 85 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,904	1,904	1,966	[22]
$12,5 \text{ Na}_2\text{O} - 82,5 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,905	1,905	1,966	[22]
$15 \text{ Na}_2\text{O} - 80 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,906	1,906	1,966	[22]
$20 \text{ Na}_2\text{O} - 75 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,907	1,907	1,967	[22]
$27 \text{ Na}_2\text{O} - 68 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,907	1,907	1,97	[22]
$31,7 \text{ Na}_2\text{O} - 63,3 \text{ SiO}_2 - 5 \text{ TiO}_2$	1,907	1,907	1,971	[22]
$35 \text{ K}_2\text{O} - 65 \text{ TiO}_2$	1,89	1,89	1,975	[21]
$35 \text{ K}_2\text{O} - 65 \text{ TiO}_2$	1,981	1,981	1,99	[21]

TABLEAU 2.5 – Quelques valeurs de g de l'ion Ti^{3+} dans différents verres rapportées dans la littérature.

En nous appuyant sur l'ensemble de ces travaux, nous pouvons faire deux remarques. Premièrement, nous observons que toutes les valeurs de g associées à l'ion Ti^{3+} dans les verres irradiés ou synthétisés sous atmosphère réductrice, sont comprises entre 1,99 et 1,89. Cet intervalle nous permettra d'identifier plus précisément la raie de l'ion Ti^{3+} parmi les différentes raies présentes sur nos spectres RPE. Deuxièmement, il faut noter que malgré la dispersion des valeurs de g , des compositions chimiques et des modes de synthèse, tous les travaux que nous avons présentés attribuent les spectres RPE observés à des ions

Ti^{3+} entourés d'un octaèdre distordu d'oxygènes. En particulier, aucun auteur ne semble considérer la possibilité d'un ion Ti^{3+} en coordinence IV ou V. Pourtant, nous verrons dans le paragraphe 3.1 que l'ion Ti^{4+} existe dans les verres principalement en coordinence V. Si l'on suppose une réduction directe de Ti^{4+} vers Ti^{3+} sous irradiation ionisante on pourrait alors s'attendre à observer le spectre RPE non pas d'un Ti^{3+} en coordinence VI mais plutôt d'un Ti^{3+} en coordinence V. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous présenterons les spectres RPE que nous avons enregistrés.

Avant cela, nous allons présenter quelques résultats d'études par RPE de cristaux contenant des ions Ti^{3+} . L'avantage de travailler avec un cristal plutôt qu'avec un verre est que l'environnement de l'ion Ti^{3+} est mieux défini que dans un verre. L'utilisation de méthodes telles que l'EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) permet d'avoir une image précise de la coordinence et de l'environnement de l'ion Ti^{3+} .

Le tableau 2.6 récapitule l'ensemble des valeurs de g rapportées dans la littérature pour différentes cristaux contenant du titane ou dopés en titane. Il apparait ainsi que l'ion Ti^{3+} existe très majoritairement en coordinence VI dans les cristaux. Bien entendu, d'autres coordinences peuvent exister comme par exemple la coordinence tétraédrique mise en évidence par R. Claridge *et al.* [32] dans la zircone où l'ion Ti^{3+} se substitue à des ions Si^{4+} . Un autre exemple de coordinence tétraédrique est donné par H. Böhm et G. Bayer avec le cristal Ba_2TiO_4 [25]. Une coordinence différente de la coordinence VI peut également être observée dans le cas où il existe un deuxième site minoritaire de Ti^{3+} dans un cristal où l'ion Ti^{3+} est déjà majoritairement en coordinence VI. Par exemple, J. Grunwaldt *et al.* montrent que dans un cristal de YAlO_3 dopé titane, l'ion Ti^{3+} se substitue majoritairement aux ions Al^{3+} dans des sites de coordinence VI et qu'une part minoritaire des ions Ti^{3+} se substituent aux ions Y^{3+} en coordinence XII. Enfin, dans certains cas les auteurs attribuent le spectre RPE qu'ils observent à un ion Ti^{3+} initialement dans un octaèdre d'oxygènes mais, qui à la suite de la création d'un lacune d'oxygène, n'est plus entouré que de cinq anions O^{2-} . C'est par exemple le cas de la pérovskite PbTiO_3 étudiée par V. Laguta *et al.* [29]. Dans cette étude, les échantillons de PbTiO_3 ont été irradiés 2 minutes par une lampe à différentes longueurs d'ondes comprises entre 365 nm et 577 nm. Ils montrent que l'irradiation induit alors la formation d'ions Ti^{3+} dans trois sites différents. Le premier, caractérisé par $g_1 = 1,848$, $g_2 = 1,919$ et $g_3 = 1,965$ est attribué à un ion Ti^{3+} entouré d'un octaèdre d'oxygènes comportant une lacune d'oxygène dans le plan (001) du cristal. Le deuxième site observé est caractérisé par $g_1 = 1,892$, $g_2 = 1,855$ et $g_3 = 1,840$. Il est également attribué à un ion Ti^{3+} dans un octaèdre d'oxygènes comportant une lacune d'oxygène mais cette fois-ci, la lacune est située suivant l'axe c du cristal. Un troisième site est aussi observé, attribué lui à un défaut lié au plomb Pb. Les ions Ti^{3+} présents dans les deux premiers

sites observés par Laguta *et al.* sont donc entourés de cinq atomes d'oxygène. Leur coordinence est donc égale à V mais la géométrie correspondante est donc plus proche d'une bi-pyramide à base triangulaire que d'une pyramide à base carrée.

Matrice	g_x	g_y	g_z	Coordinence Ti^{3+}	Réf.
ZrSiO ₄	1,836	1,836	1,98	IV	[32]
Ba ₂ TiO ₄		1,977		VI	[25]
PbTiO ₃	1,848	1,919	1,965	VI*	[29]
PbTiO ₃	1,84	1,855	1,892	VI*	[29]
PbTiO ₃	1,905	1,954	1,963	VI*	[29]
TiO ₂ rutile	1,969	1,983	1,988	VI	[21]
BaTiO ₃	1,888	1,9	1,928	VI	[26]
BaTiO ₃	1,907	1,907	1,936	VI	[27]
KTiOPO ₄	1,7821	1,8672	1,9383	VI	[31]
KTiOPO ₄	1,7244	1,8549	1,9188	VI	[31]
KTiOPO ₄	1,6796	1,8421	1,9253	VI	[31]
KTiOPO ₄	1,7704	1,8734	1,9472	VI	[31]
Mg ₂ TiO ₄	1,93	1,93	1,97	VI	[25]
SrTiO ₃	1,8843	1,9375	1,992	VI	[35]
SrTiO ₃	1,8871	1,9383	1,9943	VI	[35]
SrTiO ₃	1,853	1,9228	1,9945	VI	[28]
SrTiO ₃	1,8905	1,994	1,994	VI	[28]
Ti ³⁺ :YAlO ₄	1,806	1,837	1,955	VI	[30]
Ti ³⁺ :LaMgAl ₁₁ O ₁₉	1,7962	1,9623	1,9623	VI	[36]
Ti ³⁺ :LaMgAl ₁₁ O ₁₉	1,958	1,999	1,999	VI	[36]
K ₂ Al ₂ Ti ₆ O ₁₆	1,944	1,944	1,977	VI	[25]
Ti ³⁺ :YAlO ₃	1,821	1,957	1,97	XII	[30]

TABLEAU 2.6 – Quelques valeurs de g de l'ion Ti^{3+} dans différents cristaux rapportées dans la littérature.
* Il s'agit d'ion Ti^{3+} situés dans des octaèdres d'oxygène présentant une lacune d'oxygène.

Dans le cas où la coordinence effective de l'ion Ti^{3+} est bien VI, on peut souligner la forte dispersion des valeurs de g rapportées par les auteurs. Cette dispersion s'observe bien entendu lorsqu'on compare deux composés mais aussi au sein d'une ou plusieurs études sur le même composé. Par exemple, prenons le cas de KTiOPO₄. Dans leur étude, S. Setzler *et al.* [31] montrent qu'il peut exister quatre sites différents de l'ion Ti^{3+} . Ces sites sont tous des sites de coordinence VI mais ils diffèrent d'abord par la façon dont ils sont produits (irradiation ou synthèse sous atmosphère réductrice) mais aussi par la nature des seconds voisins de l'ion Ti^{3+} . La nature du second voisin induit une variation des valeurs de g observées. Prenons un autre exemple, celui de SrTiO₃. Dans ce cas encore, différents sites de $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ sont observés et leur existence dans le cristal résulte principalement de l'existence d'une transition de phase entre une phase cubique et une phase tétragonale [28, 35].

Pour finir, soulignons qu'il existe bien évidemment de très nombreuses autres études portant sur l'ion Ti^{3+} dans d'autres solides, liquides ou gaz. Ces matrices peuvent contenir des sites de Ti^{3+} ayant

des coordinences peu observées dans les verres ou les cristaux. Par exemple, P. Alonso *et al.* ont étudié le composé $[\text{NBu}_4]_2[\text{Ti}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]$. Ce composé, appartenant à la famille des organotitanes(III) homoleptiques (*organotitanium(III) homoleptic compound*) contient des unités de $[\text{Ti}^{III}(\text{C}_6\text{F}_5)_5]^{2-}$ dans lesquelles l'ion Ti^{3+} possède une coordinence V sous forme de bi-pyramide trigonale. Le spectre RPE qu'ils obtiennent sur des échantillons polycristallins est caractérisé par trois valeurs de g différentes : $g_x = 1,771$, $g_y = 1,871$ et $g_z = 1,971$. Cet exemple confirme d'ailleurs qu'il est possible de former des ions Ti^{3+} en « véritable » coordinence V, c'est à dire dans une coordinence V ne résultant pas de la distorsion extrême d'un octaèdre.

2.3.7 Identification du spectre RPE de l'ion Ti^{3+}

Au cours de nos mesures, nous avons constaté que les spectres RPE que nous obtenions étaient complexes et présentaient de nombreuses raies différentes. Pour distinguer les raies issues du titane trivalent des raies issues des autres espèces paramagnétiques présentes dans nos échantillons, nous comparons sur la figure 2.6 le spectre RPE d'un verre alumino-borosilicaté non dopé en titane et celui d'un verre alumino-borosilicaté dopé à 1% mol. en titane. Les deux échantillons ont été irradiés à la même dose, $1,03 \times 10^7$ Gy. Pour des raisons de lisibilité de la figure, nous avons réduit l'intensité du spectre RPE de l'échantillon non dopé d'un facteur indiqué sur la figure.

Nous voyons tout d'abord un groupe de raies RPE situées vers $g = 2,0076 \pm 0,003$. La présence de ces raies aussi bien dans l'échantillon dopé que non dopé ainsi que leur valeur de g très proche de la valeur de l'électron libre ($g_e = 2,0023$ [13, 16]) nous permettent d'attribuer ces raies RPE aux défauts ponctuels induits par l'irradiation [5, 6]. Nous verrons par la suite qu'il existe plusieurs défauts de nature différente et que nous observons ici la somme de leurs contributions RPE.

Par suite la large raie située à $g = 1,917 \pm 0,003$ est donc attribuée aux ions Ti^{3+} . En effet, les valeurs de g mesurées correspondent parfaitement à l'intervalle de valeurs de g observé dans la littérature et que nous avons présenté au paragraphe précédent.

2.4 Simulation de spectres RPE

2.4.1 Présentation du programme ZFSFIT

Zero Field Splitting FITting (abrégé *ZFSFIT*) est un programme écrit Guillaume Morin et Dominique Bonin en 1998 [37]. Il a été conçu pour calculer et ajuster des spectres RPE de poudre décrits par n'importe quel hamiltonien de spin tels que $S \leq \frac{5}{2}$ et/ou contenant des termes hyperfins tels que $I \leq \frac{7}{2}$.

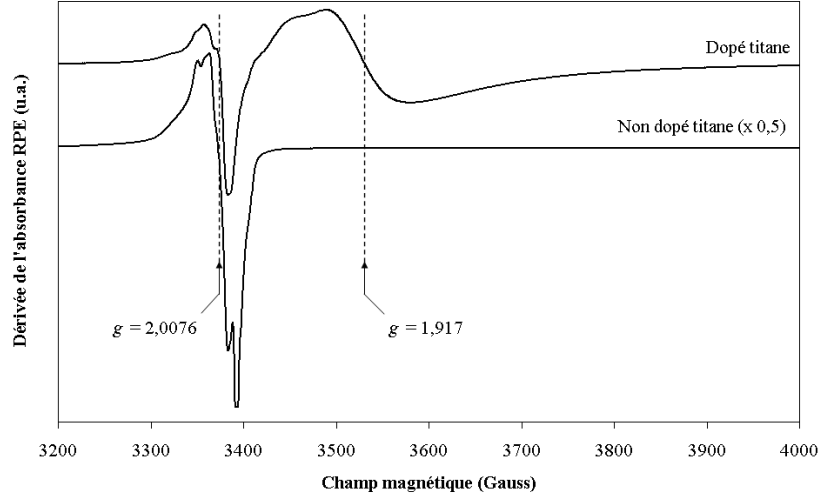


FIGURE 2.6 – Spectres RPE de verres aluminoborosilicatés non dopé et dopé à 1 %mol en titane irradiés β à la même dose, $1,03 \times 10^7$ Gy.

Les effets super-hyperfins ou les effets d'élargissement des raies RPE dues à des distributions de g , ou à des paramètres hyperfins sont également pris en compte et sont traités comme des perturbations au premier ordre. Ce programme est aussi capable d'ajuster simultanément les paramètres de plusieurs sites différents et permet ainsi de quantifier la proportion relative de chacun des sites engendrant les différentes contributions participant au spectre RPE enregistré. Nous avons gracieusement obtenu une copie de ce programme que nous avons installée sur l'un des serveurs de calcul de l'École Polytechnique.

2.4.2 Choix de l'hamiltonien

La forme la plus générale de l'hamiltonien pouvant être calculée par ZFSFIT est [37] :

$$\mathcal{H} = \underbrace{\beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}}_{\text{Interaction Zeeman}} + \underbrace{\sum_{k=2,4} \sum_{q=-k}^k B_k^q \mathbf{O}_k^q}_{\text{Structure fine quadrupolaire}} + \underbrace{\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}}_{\text{Interaction hyperfine}}$$

où β est le magneton de Bohr, \mathbf{H} est le tenseur du champ magnétique, \mathbf{g} est le tenseur des valeurs du facteur de Landé dans les différentes directions de l'espace, \mathbf{S} est le tenseur de spin, $\mathbf{O}_k^{\pm q}$ sont les opérateurs de Stevens, $B_k^{\pm q}$ sont les constantes de Stevens associées aux opérateurs de Stevens, \mathbf{A} est le tenseur hyperfin et enfin, \mathbf{I} est l'opérateur de spin nucléaire. Globalement, les trois termes participant à la somme correspondent respectivement comme indiqué à l'interaction Zeeman, à la structure fine quadrupolaire et à l'interaction hyperfine. Les termes dus à l'interaction Zeeman et aux effets hyperfins ont déjà été présentés précédemment. Le terme de structure quadrupolaire est un terme qui traduit les

effets indirects du champ de ligand. Ces effets peuvent entraîner une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, même en l'absence de champ magnétique. On parle alors de *Zero Field Splitting* ou *ZFS* [13,37]. L'effet ZFS peut être décrit par une combinaison linéaire d'opérateurs et l'une des descriptions les plus utilisées dans la littérature semble être celle utilisant ces opérateurs de Stevens.

Dans le cas de l'ion Ti^{3+} , nous pouvons faire deux très importantes simplifications. Premièrement, le terme de structure fine quadrupolaire dépend des effets indirects du champ de ligands et on peut montrer que ses effets n'existent que si $S \geq 1$. Or, dans le cas du titane trivalent, $S = \frac{1}{2}$. Nous pouvons donc supprimer ce terme. Deuxièmement, les effets hyperfins n'existent que si le spin nucléaire du noyau de l'espèce paramagnétique considérée n'est pas nul. Or dans le cas du titane trivalent, $I = 0$. Par conséquent, nous pouvons aussi ne pas tenir compte du terme hyperfin. Au final, l'hamiltonien que nous avons utilisé pour décrire notre système est donc simplement :

$$\mathcal{H} = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S}$$

2.4.3 Choix du facteur de forme

Théoriquement, les transitions RPE ne devraient se produire que pour une valeur de champ et de fréquence parfaitement déterminés et le spectre RPE devrait ainsi être représenté par une série de transitions de Dirac. Bien entendu cette situation théorique n'est pas observée en pratique. En réalité, de nombreux phénomènes modifient légèrement les conditions de résonance et engendrent donc un élargissement non négligeable de la raie RPE. Chaque phénomène a une action différente sur la forme de raie RPE mais globalement, on peut modéliser ces effets d'élargissement par deux formes de raie différentes : la forme gaussienne et la forme lorentzienne. Des processus tels que l'interaction dipolaire entre spins, l'interaction spin-réseau ou l'interaction d'échange engendreront un élargissement de type Lorentzien [13,38]. A l'opposé, des phénomènes tels que des défauts du réseau, des défauts d'uniformité du champ magnétique ou une structure fine non résolue engendrent eux un élargissement gaussien de la forme de raie RPE [13,38].

Pour prendre en compte les différents effets d'élargissement influençant la forme de la raie RPE, ZFSFIT commence par calculer les différentes transitions RPE possibles pour le système et les conditions qu'on lui spécifie en entrée. Ces transitions sont des diracs. ZFSFIT convolue alors les raies ainsi calculées avec une fonction notée $dpV(H)$. Cette fonction, appelée *fonction pseudo-Voigt* est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne $f_{Lorentz}$ et d'une fonction gaussienne f_{Gauss} définie par :

$$dpV(H) = (1 - \alpha)f_{Lorentz}(H) + \alpha f_{Gauss}(H)$$

où α est un paramètre réel ajustable dans l'intervalle $[0, 1]$ et appelé ci-après *facteur de forme*. Pour correctement déterminer la valeur de α que nous devons utiliser, nous pouvons revenir au modèle de Bloch qui explicite les processus de relaxation spin-réseau. Ce modèle montre que la forme de la raie RPE d'une espèce paramagnétique peut être décrite par une fonction Lorentzienne [14]. On s'attendrait donc ici à prendre $\alpha = 0$. Toutefois, trois effets nous conduisent à faire un choix différent. Premièrement, on peut montrer mathématiquement que la somme de plusieurs Lorentziennes est une Gaussienne. Or, comme nous le verrons par la suite, nos échantillons contiennent plusieurs sites différents et le spectre RPE de chaque site est lui-même la somme sur toutes les orientations possibles du spectre RPE de l'ion Ti^{3+} dans ce site. Le spectre RPE d'un échantillon ainsi que les spectres élémentaires y contribuant seront donc au final la somme d'un grand nombre de Lorentziennes. Ils auront donc une forme Gaussienne. Deuxièmement, il est possible que nos spectres RPE contiennent des composantes hyperfines non résolues. Or cela conduit à un élargissement Gaussien du spectre RPE [13]. Enfin, troisièmement, comme nous le montrerons aussi par la suite, les spectres RPE de nos échantillons présentent manifestement des élargissements anisotropes. Or ces élargissements anisotropes conduisent aux aussi en général à un élargissement Gaussien supplémentaire de la raie RPE. Pour toutes ces raisons nous avons donc choisi de prendre une forme de raie Gaussienne ($\alpha = 1$).

2.4.4 Choix des largeurs isotropes et anisotropes

Une raie RPE peut présenter deux types d'élargissements. Premièrement, un élargissement isotrope (noté s_0) qui s'applique sur l'ensemble de la raie. D'un point de vue calculatoire, puisque nous avons choisi une forme de raie gaussienne, alors l'amplitude de cet élargissement est défini par la largeur à mi hauteur de la fonction de forme gaussienne.

Le deuxième type d'élargissement est un élargissement anisotrope qui peut s'appliquer dans seulement une ou deux direction de l'espace. Ces élargissements anisotropes sont notés s_1 , s_2 ou s_3 suivant la direction dans laquelle ils s'appliquent. La largeur totale de la raie RPE sera alors la somme, dans chaque direction, de la largeur isotrope et de la largeur anisotrope correspondante.

Comme nous le verrons, les spectres RPE de l'ion Ti^{3+} dans les verres d'oxyde irradiés présentent clairement un élargissement anisotrope dans au moins une direction. Afin de correctement déterminer la valeur de la largeur isotrope et des largeurs anisotropes, nous considérerons que la largeur du pic le plus fin est égal à la largeur isotrope s_0 et que la largeur anisotrope correspondante est nulle.

2.4.5 Choix de la ligne de base

Le programme ZFSFIT peut également soustraire au spectre expérimental une ligne de base. Cette ligne de base peut être définie par deux ou plusieurs points et permet de prendre en compte une éventuelle erreur systématique qui entacherait nos spectres RPE. Au cours de nos mesures, nous avons observé dans certains échantillons la présence d'une raie RPE parasite située vers $g = 2,060$. Cette raie n'apparaît clairement qu'à température ambiante mais pas à basse température. Par exemple, la figure 2.7 montre le spectre RPE de l'échantillon ds 8 irradié à $5,53 \times 10^8$ Gy enregistré à température ambiante avec une puissance de 5 mW et à basse température (20 K) avec une puissance de $50 \mu\text{W}$.

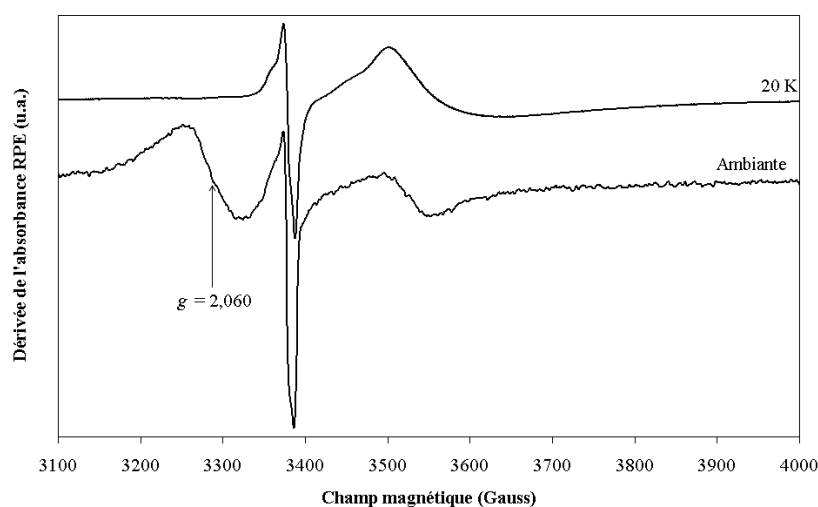


FIGURE 2.7 – Présence à température ambiante d'une raie parasite sur le spectre de ds 8 irradié à $5,53 \times 10^8$ Gy.

Nous retrouvons sur cette figure le spectre RPE des ions Ti^{3+} , des défauts d'irradiation et la raie parasite sur le spectre enregistré à température ambiante. Cette raie résulte sans doute d'une impureté car elle apparaît sans logique apparente sur nos spectres expérimentaux.

Le fait que cette raie ne soit clairement observée qu'à température ambiante peut s'expliquer si l'on considère que lorsque la température d'enregistrement du spectre diminue, les propriétés de saturation changent et la raie s'élargit. La raie est donc toujours présente sur les spectres RPE enregistrés à basse température mais elle est trop élargie pour pouvoir être correctement observée. Quelle que soit son origine, nous concluons donc que la présence de cette raie RPE supplémentaire peut modifier le spectre RPE des ions Ti^{3+} ou des défauts.

Pour prendre en compte l'éventuelle présence de cette raie RPE supplémentaire mais étant donné que nous ne connaissons pas précisément sa forme, nous avons choisi d'ajouter parmi les paramètres ajustables

traités par le programme ZFSFIT une ligne de base définie par deux points situés aux extrémités du spectre RPE expérimental.

2.4.6 Méthode d'ajustage

2.4.6.1 Étapes de l'ajustage

Avant tout, les fichiers de données expérimentales sont mis en forme pour pouvoir être lus et utilisés par le programme ZFSFIT. C'est une opération longue et fastidieuse et pour l'automatiser, nous avons développé en C++ un programme de traitement et de mise en forme automatique³.

Lorsque les données sont correctement formatées, on donne au programme un jeu de paramètres RPE de départ. Ces paramètres sont le facteur de forme α , la largeur isotrope s_0 , les valeurs g_x , g_y et g_z ainsi que les largeurs anisotropes s_x , s_y et s_z de chaque site RPE considéré pour l'affinement. Ils sont déterminés par l'observation des spectres RPE expérimentaux et ils doivent être le plus proche possible de la solution recherchée. Le programme ZFSFIT ne peut en effet qu'affiner les valeurs que l'on lui donne comme base de départ et en aucun cas il ne peut directement décomposer à priori un spectre RPE en spectres élémentaires.

Lorsque les paramètres de départ sont saisis, on lance alors la procédure d'affinement dans l'ordre suivant, chaque site étant traité simultanément :

1. Affinement des facteurs d'échelle.
2. Affinement des facteurs d'échelle et des valeurs de g .
3. Affinement des facteurs d'échelle, des valeurs de g et des largeurs isotropes s_0 .
4. Affinement des facteurs d'échelle, des valeurs de g , des largeurs isotropes s_0 et des largeurs anisotropes non nulles.

A chaque étape de la procédure d'affinement, les valeurs prises comme base de départ sont les valeurs finales renvoyées à l'issue l'étape précédente.

Comme nous l'avons déjà indiqué, en plus des paramètres ajustés, le programme détermine dans tous les cas et à chaque étape la ligne de base la plus adaptée à soustraire au spectre expérimental. On vérifie visuellement à l'issue de chaque procédure complète d'affinement que la ligne de base renvoyée ne déforme pas le spectre.

Cette procédure d'affinement est donc celle que nous avons utilisée pour déterminer les paramètres du spectre RPE d'un échantillon de composition donnée irradié à une dose donnée. Après cela, lorsqu'on

3. Ce programme est librement disponible sur demande à pierre.lombard@polytechnique.edu

souhaite déterminer les paramètres du spectre d'un échantillon de même composition chimique mais irradié à une dose différente, nous adoptons une démarche légèrement différente. Pour cela, nous sommes partis du postulat suivant : la composition chimique détermine majoritairement l'environnement de l'ion Ti^{3+} et donc il n'y a à priori aucune raison pour que les valeurs de g observées soient différentes sur les spectres RPE de deux échantillons de même composition irradiés à des doses différentes. Si nous connaissons les paramètres RPE affinés du spectre d'un échantillon de composition et de dose donnée, nous prenons ces paramètres comme base de départ pour ajuster les paramètres du spectre RPE d'un échantillon de même composition chimique mais irradié à une dose différente. Nous procédons alors ainsi pour affiner les paramètres RPE de ce nouvel échantillon :

1. Affinement des facteurs d'échelle
2. Affinement des facteurs d'échelle et des largeurs isotropes s_0
3. Affinement des facteurs d'échelle, des largeurs isotropes s_0 et des largeurs anisotropes

A l'issue de chaque procédure d'affinement, les spectres élémentaires renvoyés par le programme ainsi que la ligne de base sont contrôlés visuellement.

2.4.6.2 Critères de validation d'un spectre obtenu par simulation

Pour déterminer si un spectre simulé était valide ou pas, nous avons appliqués plusieurs critères, certains quantitatifs et d'autres qualitatifs. Le premier critère que nous avons retenu est bien évidemment la convergence du programme. Il arrive en effet dans certains cas que ZFSFIT ne puisse reproduire le spectre RPE expérimental en utilisant tous les sites passés en paramètre d'entrée. Dans ce cas, ZFSFIT renvoie une intensité négative pour les spectres RPE simulés des sites n'ayant pas pu être utilisés. Notre premier critère de validation est donc : l'intensité des spectres de tous les sites participant au spectre RPE total doit être positive.

Le deuxième critère que nous avons retenu concerne la valeur des paramètres RPE tels que les valeurs de g , les largeurs isotropes et anisotropes renvoyées par le programme ZFSFIT à l'issue du calcul. Pour qu'un spectre simulé soit valide, il faut que les valeurs de g renvoyées par le programme ZFSFIT soient dans la gamme de champ du spectre RPE expérimental de l'échantillon étudié et que les largeurs isotropes et anisotropes soit positives ou nulles. Toute autre situation conduit à des paramètres n'ayant aucun sens physique.

Le troisième critère que nous avons retenu est qualitatif. Il s'agit de l'accord visuel entre le spectre RPE simulé et le spectre RPE expérimental. Pour qu'un spectre simulé soit déclaré valide il faut que sa forme reproduise au maximum la forme du spectre RPE expérimental. Il faut en particulier que les

épaulements présents sur le spectre RPE expérimental se retrouvent sur le spectre RPE simulé. Par exemple, la figure 2.8 montre le spectre RPE de l'échantillon ds 14 irradié aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy, deux exemples de spectres RPE simulés rejetés et le spectre RPE simulé que nous avons conservé.

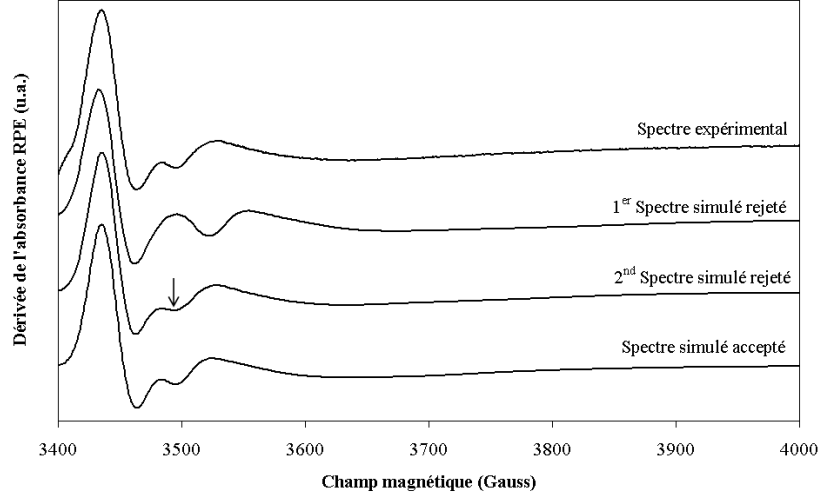


FIGURE 2.8 – Spectre RPE des ions Ti^{3+} dans ds 14 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy ; exemples de spectres RPE simulés rejetés et acceptés.

Nous voyons ainsi que le premier spectre simulé rejeté ne reproduit pas du tout le spectre expérimental. En revanche, le second spectre simulé rejeté reproduit la majorité du spectre expérimental à l'exception de l'épaulement indiqué par une flèche. Seul le spectre simulé accepté reproduit parfaitement tout le spectre expérimental.

2.4.7 Calcul du nombre de Ti^{3+} participant au spectre RPE

On peut facilement montrer que l'aire sous la courbe d'absorbance du spectre RPE est proportionnelle au nombre de spins participant au signal [13, 16]. Or dans notre cas, le spectromètre RPE nous donne la dérivée première de la courbe d'absorbance. Pour remonter au nombre de spins participant au spectre RPE, il faut donc procéder à une double intégration du signal. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser la très simple « méthode des trapèzes ».

Soit un spectre RPE composé de n points. Pour toute valeur de i dans l'intervalle $[0, n - 1]$, un point du spectre est un couple de valeurs $\{H_i, Y'_i\}$ correspondant au champ et à la dérivée première de l'absorbance. D'après la méthode des trapèzes, on calcule l'absorbance Y_k au point H_k par :

$$Y_k = \sum_{i=1}^k (H_i - H_{i-1}) \frac{Y'_i + Y'_{i-1}}{2}$$

On prend par convention $Y_0 = 0$ et dans ce cas évidemment $k \in [1, n]$. Après avoir intégré une première fois le signal expérimental, nous remontons à l'aire totale sous la courbe d'absorbance, c'est à dire au nombre total de spins N participant au signal, en appliquant de nouveau cette relation :

$$N = \sum_{k=1}^n (H_k - H_{k-1}) \frac{Y_k + Y_{k-1}}{2}$$

2.4.8 Erreur sur le nombre de Ti^{3+} participant au spectre RPE

Pour déterminer l'erreur existant sur le nombre calculé d'ions Ti^{3+} participant au spectre RPE, nous avons procédé en deux temps. Tout d'abord, nous avons enregistré au début de sept journées de mesures étalées sur cinq mois le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés dans l'échantillon de verre aluminoborosilicaté bs 2 irradié aux β à $3,27 \times 10^5$ Gy. Ensuite, nous avons déterminé par une double intégration du spectre suivant la méthode décrite ci-dessus le nombre total d'espèces paramagnétiques (Ti^{3+} et défauts d'irradiation) participant au spectre RPE pour chacun de ces spectres RPE. En calculant alors la moyenne et l'écart type des valeurs obtenues, nous pouvons déterminer l'erreur ΔN faite sur le calcul du nombre d'espèces paramagnétiques participant au spectre RPE. Nous obtenons :

$$\Delta N = \pm 44234362$$

Bien entendu, le nombre indiqué ici est un nombre représentant un nombre de spins exprimé en unités arbitraires. En effet, en l'absence de comparaison avec la valeur obtenue par la double intégration du spectre RPE d'une référence contenant un nombre de spins connus [13], il nous est impossible de parler directement en nombre de spins. Toutefois, tous nos résultats étant obtenus et calculés de la même façon, nous pourrions utiliser cette valeur comme mesure de l'erreur.

Pour terminer, ce résultat appelle deux commentaires. Premièrement, puisque nous avons déterminé ΔN grâce à des spectres expérimentaux enregistrés au début de différentes journées de mesure, la valeur que nous obtenons tient compte des erreurs induites par de nombreux phénomènes et notamment : un positionnement variable de l'échantillon dans la cavité ; des variations de température lors de la mesure et des réglages imparfaits de la cavité. Deuxièmement, il faut noter que le nombre de spectres utilisés pour la détermination de cette valeur est faible. Il serait intéressant de préciser cette valeur de ΔN en réalisant les calculs sur un plus grand nombre de spectres.

2.5 Spectroscopie Raman

2.5.1 Présentation de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman repose sur l'analyse de la réponse d'une molécule à une excitation par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser. Le champ électromagnétique de la radiation incidente va modifier la polarisation de la molécule et engendrer l'apparition d'un dipôle. Celui-ci va alors diffuser la lumière incidente en échangeant éventuellement de l'énergie avec les vibrations de la molécule. Classiquement, on admet que les électrons polarisés vont émettre de la lumière à la fréquence de leur oscillation. Sous cette hypothèse, on montre que la diffusion est la somme de trois termes. Le premier terme est le terme de diffusion Rayleigh qui correspond à une diffusion élastique de la radiation incidente. Le second et le troisième termes correspondent à des diffusions inélastiques, c'est à dire avec perte (ou gain) d'énergie et donc changement de fréquence. On parle de diffusion Stokes lorsque la fréquence finale est inférieure à la fréquence de la radiation incidente. On dira au contraire qu'on a une diffusion anti-Stokes si la fréquence réémise augmente par rapport à la fréquence initiale.

2.5.2 Acquisition des spectres

Les spectres de diffusion Stokes de nos échantillons ont été acquis sur le spectromètre Labram HR du laboratoire des Sciences de la Terre à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon (France). Ce spectromètre est équipé d'un microscope optique pour focaliser le faisceau laser émettant à 514,5 nm pour une puissance d'environ 500 mW en sortie. L'objectif du microscope offrait un grossissement $\times 100$.

2.5.3 Erreur expérimentale

Pour déterminer l'erreur expérimentale de mesure de l'intensité des spectres Raman, nous enregistrons plusieurs spectres Raman en différents points de la surface de l'échantillon db 2 non irradié (cf. tableau 2.1). On compare alors l'intensité de ces spectres pour différentes bandes⁴ telles que la bande des vibrations Si - O - Si (581 cm^{-1}) ou les bandes des modes de vibration des Q^2 (940 cm^{-1}) ou Q^3 (1100 cm^{-1}). Une autre étude avait été précédemment réalisée au laboratoire sur un verre alumino-borosilicaté irradié à $3,36 \times 10^9\text{ Gy}$. Ces deux études convergent vers le même résultat, à savoir que l'intensité des spectres Raman que l'on enregistre comporte une erreur de l'ordre de :

$$\frac{\Delta I}{I} = 7,3\%$$

4. Ces bandes seront présentées et discutées plus en détails au paragraphe §8.2

2.6 Photoluminescence

2.6.1 Présentation de la photoluminescence

2.6.1.1 Qu'est ce que la photoluminescence ?

La spectroscopie d'émission, parfois appelée *spectroscopie de luminescence*, est l'étude de la lumière Ultra Violette (UV), Visible ou Infrarouge émise lors de la désexcitation radiative d'un électron appartenant à un atome ou un ion soumis à une excitation par un faisceau laser. On parle parfois de spectroscopie de fluorescence mais ce terme renvoie à un phénomène plus général car on parle par exemple aussi d'émission de fluorescence de rayons de X. Dans la suite de ce document, nous conserverons donc le terme de *spectroscopie d'émission*. Pour expliciter l'origine de ce phénomène, nous allons commencer par un rappel sur la configuration électronique de l'ion Ti^{3+} puis nous décrirons l'effet de l'environnement de l'ion Ti^{3+} sur les niveaux d'énergie associés.

2.6.1.2 Configuration électronique et niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+}

Dans son état fondamental, l'atome de titane comporte 22 électrons. Si on retire trois électrons à un atome de titane on obtient alors un ion Ti^{3+} dont les électrons se répartissent suivant cette configuration :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$$

Par simplicité nous dirons donc par la suite que la configuration électronique de l'ion Ti^{3+} est $3d^1$. Chaque couche électronique s , p ou d correspond à un ensemble d'orbitales différentes. Sachant cela, on peut montrer que la couche d correspond à un ensemble de cinq orbitales de géométrie différente appelées $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . L'électron célibataire présent sur la dernière couche électronique non vide de l'ion Ti^{3+} , c'est à dire sur la couche $3d$, sera donc sur l'une de ces cinq orbitales. Évidemment, en l'absence d'excitation extérieure, l'électron sera sur l'orbitale de plus basse énergie.

Dans le cas d'un ion Ti^{3+} isolé, les cinq orbitales d seront dégénérées, c'est à dire qu'elles auront toutes la même énergie. En revanche, dans le cas d'un ion Ti^{3+} entouré d'autres ions, la présence de ces ions va induire une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales d . Comme nous le verrons dans la suite, l'ion Ti^{4+} peut exister dans les verres dans trois environnements différents correspondant aux coordinences $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. Puisque nous étudions les processus de réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} , il est possible, bien que rien ne nous l'indique pour le moment, que l'ion Ti^{3+} existe dans les verres sous l'une de ces trois coordinences : $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ ou $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Nous allons donc détailler

maintenant la répartition des niveaux d'énergie dans ces trois cas mais seule notre étude expérimentale nous permettra de dire quels sont les environnements de Ti^{3+} qui existent effectivement dans les verres que nous étudions. En revanche, nous ne traiterons que le cas où les ions entourant l'ion Ti^{3+} sont des anions d'oxygène O^{2-} car il s'agit du seul cas que nous rencontrerons dans nos verres. Ces anions d'oxygène sont en général appelés *ligands* et l'ensemble des anions d'oxygène entourant un ion Ti^{3+} forment un *champ de ligands*.

Commençons par le cas le plus simple, celui de la coordinence octaédrique. Dans ce cas, l'ion de Ti^{3+} est entouré de six ions O^{2-} répartis suivant un octaèdre régulier. A cause de leur forme géométrique, certaines des 5 orbitales d vont pointer en direction des ligands. D'autres en revanche pointeront entre les ligands. On peut alors montrer par le calcul [17] que la présence et la répartition autour de l'ion Ti^{3+} des six charges négatives des ligands va créer un potentiel qui sera la somme de deux termes. Le premier terme est un potentiel dit *sphérique* qui par définition est identique dans toutes les directions de l'espace. Sa présence va augmenter simultanément l'énergie de toutes les orbitales d . Autrement dit et comme on peut le voir à gauche sur la figure 2.9, après application du potentiel sphérique, les orbitales d sont encore dégénérées. Le deuxième terme participant au potentiel créé par le champ de ligands est un potentiel dit *octaédrique*. Celui ci va induire une levée de dégénérescence des orbitales d en deux groupes (au centre sur la figure 2.9). Le premier groupe est appelé T_{2g} et contient les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} qui pointent entre les ligands. Le calcul montre que l'énergie des orbitales de ce groupe est abaissée d'un facteur $4D_q$ où D_q est une quantité représentant une énergie et dépendant de la valeur moyenne de la puissance quatrième de la distance électron-noyau dans une orbitale d de l'ion considéré. Le deuxième groupe d'orbitales engendré par le potentiel octaédrique est le groupe E_g et contient les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} pointant vers les ligands. L'énergie des deux orbitales appartenant à ce groupe est alors augmentée d'un facteur $6D_q$. Imaginons maintenant que seules certaines de ces orbitales contiennent un électron. Supposons par exemple que l'électron résultant de la configuration $3d^1$ de l'ion Ti^{3+} soit dans l'orbitale $d_{x^2-y^2}$ qui est dirigée suivant les axes x et y . Par répulsion électro-magnétique, cet électron va repousser plus fortement les ligands présents sur les axes x et y que les ligands présents dans la direction z . Cela va alors entraîner une contraction de l'octaèdre suivant l'axe z . C'est l'effet *Jahn-Teller*. La nature et l'amplitude de la distorsion de l'octaèdre d'oxygènes entourant l'ion Ti^{3+} déterminera sur quels groupes de niveaux s'effectue la levée de dégénérescence ainsi que l'amplitude de cette levée de dégénérescence. L'exemple de l'effet d'une compression de l'octaèdre régulier est présenté à droite sur la figure 2.9. Notons que suivant sa configuration et les orbitales qu'il contient, chaque groupe d'orbitales sera désigné par un nom tel que A_{1g} ou B_{1g} qui sera rappelé lorsque ce sera nécessaire.

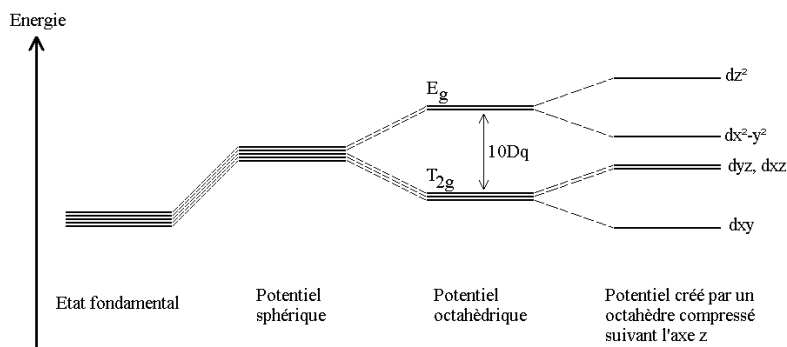


FIGURE 2.9 – Éclatement des niveaux d'énergie des cinq orbitales d en présence d'un champ de ligand octaédrique.

Passons maintenant au cas d'un ion Ti^{3+} en coordination IV, c'est à dire entouré d'un tétraèdre d'anions O^{2-} . Comme dans le cas précédent, la présence des ligands va induire un potentiel engendrant au final une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales d . Comme le montre la figure 2.10 la répartition des niveaux d'énergie sera cette fois ci opposée au cas précédent et l'énergie du groupe des orbitales E_g sera abaissée alors que l'énergie du groupe des orbitales T_{2g} sera au contraire augmentée. L'énergie totale séparant les deux groupes d'orbitales sera de $10d_q$ où d_q est encore une énergie mais n'a pas la même valeur que D_q . De la même façon que précédemment, une distorsion du tétraèdre de ligands engendrera par effet Jahn-Teller une levée de dégénérescence supplémentaire.

Terminons par le cas de la coordination V. Cette coordination constitue un cas particulier car elle peut correspondre à deux géométries différentes : une pyramide à base carrée ou une bi-pyramide à base triangulaire. Bien que ces deux géométries soient à priori possibles dans les verres, F. Farges [1] a montré par EXAFS dans les verres silicatés $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ que seul le premier cas (pyramide à base carrée) était présent. Nous allons donc présenter uniquement ce cas et le lecteur pourra par exemple consulter les travaux de A. Angelo [39] pour connaître la position des niveaux d'énergie d'un cation entouré de cinq ligands disposés suivant une bi-pyramide à base triangulaire. La particularité de la coordination V sous forme de pyramide à base carrée est que l'oxygène au sommet de la pyramide est lié à l'ion central par une double liaison. Sur le même principe que précédemment, il est alors possible de calculer la forme du potentiel engendré par les ligands et ainsi de déterminer la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales d . A. Angelo et R. Hoffmann [39] montrent ainsi que l'éclatement des niveaux d'énergie

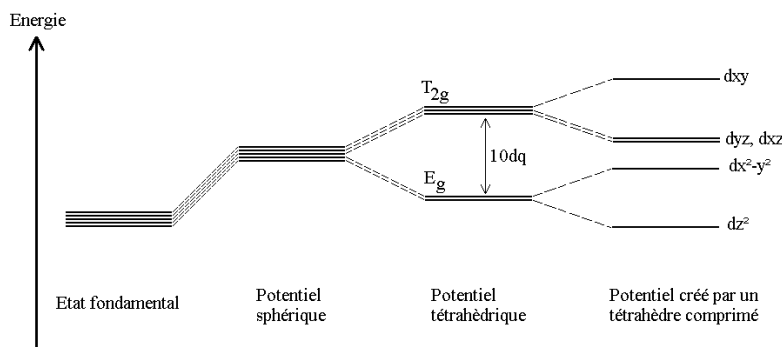


FIGURE 2.10 – Éclatement des niveaux d'énergie des cinq orbitales d en présence d'un champ de ligand tétraédrique.

dépend de l'angle θ défini à gauche sur la figure 2.11. Cette même figure montre l'évolution des niveaux d'énergie en fonction de l'angle θ . Nous n'avons en revanche pas trouvé de travaux donnant la répartition des niveaux d'énergie pour une pyramide à base carrée distordue.

2.6.2 La spectroscopie d'émission du titane

2.6.2.1 Principe de la mesure du spectre d'émission

Lorsque l'ion Ti^{3+} est dans un état non excité, l'électron célibataire de la dernière couche d se trouve sur l'orbitale de plus basse énergie. Grâce à un laser de fréquence ν , il est alors possible d'exciter cet électron et de l'envoyer sur un niveau de plus haute énergie si et seulement si la différence d'énergie entre niveaux est égale à $h\nu$. Une fois excité l'électron pourra se désexciter suivant deux types de processus : des processus non radiatifs ou radiatifs. Les premiers correspondent à une désexcitation par transfert d'énergie de vibration à l'environnement de l'ion Ti^{3+} . Le deuxième type de processus de désexcitation est l'émission d'un photon de longueur d'onde ν_2 tel que $h\nu_2$ soit égal à la différence d'énergie des niveaux entre lesquels se désexcite l'électron. La spectroscopie d'émission va donc consister à enregistrer la lumière ainsi émise.

2.6.2.2 Revue bibliographique des propriétés d'émission de Ti^{4+} et Ti^{3+}

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié les propriétés d'émission de solides tels que des cristaux [8, 40–46] ou des verres [47–55] contenant des ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} . Parmi ces cristaux, l'exemple

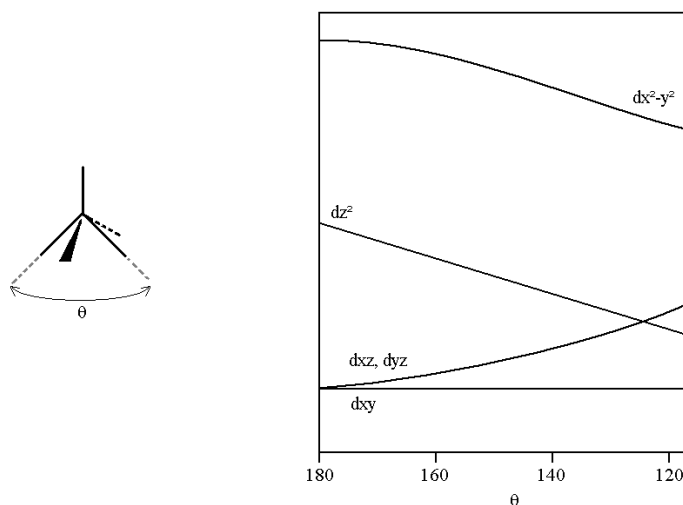


FIGURE 2.11 – *Gauche* : définition de l'angle θ Le titane se trouve au centre de la pyramide à base carrée et est entouré des cinq oxygènes. La liaison $\text{Ti} = \text{O}$ pointe vers le haut. *Droite* : éclatement des niveaux d'énergie des cinq orbitales d en présence d'un champ de ligand sous forme d'une pyramide à base carrée (d'après [39]).

connu est celui saphir (matrice hôte du laser titane-saphir). Dans ce cas, les ions Ti^{3+} s'insèrent dans la matrice au sein d'octaèdres d'oxygène distordus (coordination $[\text{VI}]\text{Ti}^{3+}$) [8]. Le potentiel créé par les oxygènes va induire une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie associés aux orbitales d de l'ion Ti^{3+} . Dans un cristal de $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$, la transition ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ de l'électron induit alors à température ambiante une fluorescence centrée vers 750 - 760 nm (rouge). Le temps de vie du niveau 2E est de l'ordre de $3,15 \pm 0,05 \mu\text{s}$ [8].

Dans le cas des verres, plusieurs auteurs rappellent que l'un des principaux intérêts des verres dopés au titane est leur potentielle utilisation comme source lasers [49, 51–53]. De nombreuses études ont donc porté sur les propriétés d'émission de verres de composition variées et le tableau 2.7 présente la longueur d'onde d'émission et d'excitation associées aux ions Ti^{4+} et Ti^{3+} dans ces travaux.

Nous voyons que la gamme des bandes d'émission attribuées aux ions titane Ti^{4+} ou Ti^{3+} est très large, de 326 nm à 860 nm, et couvre quasiment tout le spectre visible. Deux processus différents engendrent l'émission. Le premier est le processus de désexcitation radiative ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$ de l'électron contenu dans les orbitales d des ions Ti^{3+} [49, 55] déjà présenté en détails ci dessus. Le deuxième correspond au transfert d'un électron appartenant initialement à l'une des orbitales p des oxygènes du champ de ligand vers l'une des orbitales d de l'ion Ti^{4+} [48, 50, 54, 55].

Les temps de vie associés à ces processus sont rarement rapportés dans la littérature. Nous pouvons simplement signaler que F. Gan et H. Liu [55] associent à l'émission de Ti^{3+} dans un verre fluorophosphaté

Ion	Matrice	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)	T (K)	Réf.
Ti^{4+}	$Na_2O-MgO-SiO_2$	310	326	> 300	[48]
	$Na_2O-MgO-CaO-SiO_2-TiO_2$	310	418	> 300	[48]
	$Na_2O-CaO-SiO_2-TiO_2$	310	425	> 300	[48]
	$Na_2O-SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$	260	480	> 300	[47]
	$Li_2O-CaF_2-P_2O_5$	295 - 308	480 - 485	> 300	[50]
	$Al_2O_3-CaO-SiO_2-MgO-TiO_2$	270	490	> 300	[52]
Ti^{3+}	$P_2O_5-(Mg, Ca, Sr, Ba)F_2-AlF_3-NaPO_3-TiO_2$	290	550	> 300	[55]
	$P_2O_5-Na_2O-Al_2O_3-TiO_2$	632	860	165	[54]
	$Al_2O_3-CaO-SiO_2-MgO-TiO_2$	330	650	> 300	[52]
	$P_2O_5-Na_2O-Al_2O_3-TiO_2$	534 - 623	860	4	[49]

TABLEAU 2.7 – Longueur d’onde d’émission λ_{em} sous une excitation λ_{ex} des ions Ti^{4+} et Ti^{3+} dans des verres.

dopé titane un temps de vie de 13 μs . L. Andrade *et al.* [52] rapportent les temps de vie publiés dans la littérature d’une série de composés (cristaux ou verres) contenant des ions de configuration électronique $3d^1$. Les valeurs sont de l’ordre de la μs ou de la dizaine de μs . Ces auteurs mesurent par ailleurs pour Ti^{3+} dans des verres LSCAS des temps de vie beaucoup plus long, de l’ordre de 240 μs .

Notons que les auteurs observent généralement que les propriétés optiques des verres dopés au titane sont entre autres déterminées par la concentration en titane [48, 50, 51, 54]. Par exemple, L. Bausa *et al.* observent que le coefficient d’absorption de verres $P_2O_5 - Na_2O - Al_2O_3 - xTiO_2$ ($x = 0,6$ ou $x = 2$ % mass.) augmente lorsqu’il passe de $x = 0,6$ % mass. à $x = 2$ % mass [54].

Pour terminer nous allons essayer de déterminer si toutes les coordinences des ions Ti^{4+} et Ti^{3+} donnent lieu à une émission. En effet, nous verrons dans les prochains paragraphes que l’ion Ti^{4+} peut s’insérer dans les verres sous trois coordinences différentes : $[IV]Ti^{4+}$, $[V]Ti^{4+}$ et $[VI]Ti^{4+}$. Comme nous l’avons déjà indiqué, si nous supposons une réduction directe sous irradiation aux β du Ti^{4+} en Ti^{3+} alors on peut s’attendre à trouver trois sites différents de l’ion Ti^{3+} correspondant à trois coordinences différentes : $[IV]Ti^{3+}$, $[V]Ti^{3+}$ et $[VI]Ti^{3+}$. Nous avons donc cherché dans la littérature des exemples de composés contenant des ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} dans chacune de ces trois coordinences et présentant une émission. Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus :

Nous voyons donc qu’il existe dans la littérature des exemples de composés présentant une bande d’émission et contenant des ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} dans différentes coordinences, à l’exception des ions $[IV]Ti^{3+}$ et $[V]Ti^{3+}$. G. Blasse a en particulier étudié les ions Ti^{4+} en coordinence V sous forme de pyramide à base carrée dans $Ba_2TiSi_2O_8$ [56]. Il s’agit de l’un des rares titanates à présenter une émission à température ambiante. A 4,2 K la bande d’émission obtenue sous une excitation à 280 nm présente un maximum à 520 nm (bleu - vert) et un temps de vie d’environ 3,5 ms. Une autre bande d’émission très

Ion	Matrice	λ_{em} (nm)	Réf.
$[IV]Ti^{4+}$	Ba_2TiO_4	480*	[45]
$[V]Ti^{4+}$	$Ba_2TiSi_2O_8$	520	[56]
$[VI]Ti^{4+}$	$Ti:MgAl_2O_4$	490	[42]
$[IV]Ti^{3+}$	-	-	-
$[V]Ti^{3+}$	-	-	-
$[VI]Ti^{3+}$	$Ti:Al_2O_3$	750	[8]

TABLEAU 2.8 – Exemples de matrices contenant des ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} dans les différentes coordinences observées dans les verres et présentant des propriétés d'émission. λ_{em} est la longueur d'onde du maximum de la bande d'émission attribuée au titane. * : La bande d'émission correspondante n'est pas observée à température ambiante mais seulement à basse température (4,2 K).

faible observée à 630 nm (rouge) et le maximum d'excitation de cette bande dans le rouge est à 325 nm. Sa faible intensité rend impossible la mesure du temps de vie.

2.6.3 Acquisition des spectres d'émission

Les spectres d'émission ont été acquis à température ambiante à l'aide d'un spectromètre ANDOR Shamrock associé à une caméra CCD intensifiée IStar. Le laser utilisé pour l'excitation est un laser pulsé Nd :YAG Quanta ray INDI 40-10 pouvant émettre à trois longueurs d'ondes différentes : 266, 355 et 532 nm. L'axe de la fibre optique recueillant la lumière émise par l'échantillon fait un angle de 90° avec l'axe du faisceau laser.

La caméra CCD permet d'acquérir des spectres résolus en temps. On contrôle aussi le délai, la largeur de porte et le gain. Le délai d est la durée séparant l'impulsion laser et la réponse de l'échantillon. Dans toutes nos mesures, nous avons toujours pris un délai supérieur à 200 ns pour éviter de saturer la caméra avec le signal dû au laser. La largeur de porte p est la durée pendant laquelle le spectromètre enregistre la lumière émise par l'échantillon. Enfin, le gain (non linéaire) et le nombre d'acquisitions permettent d'améliorer le rapport signal sur bruit.

Pour nos mesures, nous avons utilisé comme conditions de référence un délai de 250 ns, une largeur de porte de 1 ms et 100 acquisitions.

2.6.4 Mesure des temps de vie

Mesurer le temps de vie associé à une bande d'émission consiste à enregistrer les spectres d'émission de l'échantillon en incrémentant le délai d'une valeur choisie qui va déterminer le nombre de points. A partir de ces spectres d'émission résolus en temps, nous traçons l'évolution du maximum de l'intensité de la bande d'émission étudiée en fonction du délai. La courbe ainsi obtenue est définie comme la courbe

de *décroissance de la luminescence* (*luminescence decay*).

Pour calculer le temps de vie caractéristique associé à cette courbe de décroissance, il existe alors plusieurs méthodes. La première, dite mono-exponentielle, consiste simplement à supposer que l'émission lumineuse observée résulte d'un processus d'émission spontanée. Dans ce cas, on peut reproduire la courbe de décroissance lumineuse par une fonction de la forme :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

où $I(t)$ est l'intensité de l'émission lumineuse à l'instant t , I_0 est l'intensité de l'émission lumineuse au début du processus d'émission et τ est le temps de vie recherché. Cette méthode peut également être utilisée en supposant par exemple que deux espèces participent à l'émission lumineuse. Sous cette hypothèse, on essaye de reproduire la courbe de décroissance lumineuse par une fonction de la forme :

$$I(t) = I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

où τ_1 et τ_2 sont les temps de vie des deux espèces participant à l'émission lumineuse.

Une autre méthode permettant de déterminer le temps de vie τ d'une espèce est une méthode mathématique intégrale proposée par R. Reisfeld *et al.* dans [57]. On définit alors le temps de vie τ comme étant égal à :

$$\tau = \frac{\int_0^\infty t \cdot I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}$$

où $I(t)$ est l'intensité de l'émission lumineuse à l'instant t . D'autres méthodes plus complexes existent : on pense par exemple aux méthodes développées par Inokuti et Hirayama [58]. Toutefois, par souci de simplicité, nous utiliserons dans la suite de ces travaux seulement les méthodes exponentielles et intégrales présentées ci dessus.

Bibliographie

- [1] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [2] G.S. Henderson and M.E. Fleet. The structure of titanium silicate glasses investigated by Si K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 211 :214–221, 1997.
- [3] G.S. Henderson, X. Liu, and M. E. Fleet. Titanium coordination in silicate glasses investigated using O K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 67(4) :597–607, 2003.
- [4] N. Ghoneim and M. Halawa. Effect of boron oxide on the thermal conductivity of some sodium silicate glasses. *Thermochimica Acta*, 83 :341–345, 1985.
- [5] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, and E. Malchukova. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 240 :146–151, 2005.
- [6] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 141 :580–584, 1998.
- [7] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 166-167 :500–504, 2000.
- [8] P. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of Ti :Al₂O₃. *Journal of Optical Society of America*, 3 :125–133, 1986.
- [9] F. Farges. Coordination of Ti⁴⁺ in silicate glasses : a high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *American Mineralogist*, 82 :36–43, 1997.
- [10] G.S. Henderson and J.C. St-Amour. A Si K-edge XANES study of Ti containing alkali/alkaline-earth silicate glasses. *Chemical Geology*, 213 :31–40, 2004.
- [11] B. Mysen and D. Neuville. Effect of temperature and TiO₂ content on the structure of Na₂Si₂O₅-Na₂Ti₂O₅ melts and glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(2) :325–342, 1995.
- [12] B. Bunker. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 :300–308, 1994.
- [13] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [14] W. Gordy. *Theory and applications of electron spin resonance*. Wiley-interscience, 1980.
- [15] N. M. Atherton. *Electron spin resonance*. Ellis Horwood. John Wiley & Sons INC., 1973.
- [16] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*. Clarendon Press, 1970.
- [17] B. Cohen-Tannoudji, C. Diu and F. Laloë. *Mécanique quantique*. 1973.
- [18] J. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, and C. Lagoute. *Electromagnétisme, fondements et applications*. Dunod, 2001.
- [19] R. Bal, K. Chaudhari, D. Srinivas, S. Sivasanker, and P. Ratnasamy. Redox and catalytic chemistry of Ti in titanasilicate molecular sieves : an EPR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 162 :199–207, 2000.
- [20] R. Weast, editor. *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 1978.
- [21] Y.M. Kim and P.J. Bray. Electron spin resonance studies of gamma-irradiated alkali titanate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2) :716–723, 1970.

- [22] N. Iwamoto, H. Hidaka, and Y. Makino. State of Ti^{3+} ion and Ti^{3+} - Ti^{4+} redox reaction in reduced sodium silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :131–141, 1983.
- [23] S. Arafa and F. Assabghy. Titanium impurity center induced in irradiated silicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 45(12) :5269–5271, 1974.
- [24] S. Arafa. Titanium centers induced in borate glasses by irradiation. *Journal of The American Ceramic Society*, 55(3) :137–141, 1971.
- [25] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [26] V. Laguta, A. Slipenyuk, I. Bykov, M. Glinchuk, M. Maglione, A. Bilous, O. V'yunov, J. Rosa, and L. Jastrabik. Electron spin resonance investigation of impurity and intrinsic defects in Nb-doped BaTiO_3 single crystal and ceramics. *Journal of Applied Physics*, 97 :073707–1 073707–6, 2005.
- [27] S. Lenjer, O. Schirmer, H. Hesse, and T. Kool. Conduction states in oxide perovskites : Three manifestations of Ti^{3+} Jahn-Teller polarons in barium titanate. *Physical Review B*, 66 :165106, 2002.
- [28] O. Schirmer and K. Muller. Defects in neutron-irradiated strontium titanate : Ti^{3+} "off center" on a Sr^{2+} site. *Physical Review B*, 7 :2986, 1973.
- [29] V. Laguta, M. Glinchuk, I. Bykov, and Y. Maksimenko. Impurity centers in PbTiO_3 single crystals : An electron-spin-resonance analysis. *Physical Review B*, 54 :12353–12360, 1996.
- [30] J. Grunwaldt, W. Gunsser, Th. Danger, K. Petermann, and A. Rellers. Determination of a new titanium site in $\text{Ti}:\text{YAlO}_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55 :699–705, 1994.
- [31] S. Setzler, K. Stevens, N. Fernelius, M. Scripsick, G. Edwards, and L. Halliburton. Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double-resonance study of Ti^{3+} centres in KTiOPO_4 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15 :3969–3984, 2003.
- [32] R. Claridge, N. Lees, W. Tennant, and C. Walsby. Two Ti^{3+} centres studied by X-band electron paramagnetic resonance at 10K in zircon. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11 :3571–3580, 1999.
- [33] T. Lopez, E. Ortiz, R. Gomez, and M. Picquart. Amorphous sol-gel titania modified with heteropolyacids. *Journal of sol-gel science and technology*, 37 :189–193, 2006.
- [34] S. Arafa and A. Bishay. ESR and optical absorption spectra of irradiated borate glasses containing titanium. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11 :75–82, 1970.
- [35] V. Laguta, M. Glinchuk, R. Kuzian, S. Nokhrin, I. Bykov, J. Rosa, L. Jastrabik, and M. Karkut. The photoinduced Ti^{3+} centre in SrTiO_3 . *Journal of Physics - Condensed Matter*, 14 :13813–13825, 2002.
- [36] Z. Wen-Chen and F. Wang. Studies of the defect structures and g factors for two trigonal Ti^{3+} centers in $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ti}^{3+}$ crystal. *Journal of Applied Physics*, 101 :113908, 2007.
- [37] G. Morin and D. Bonnin. Modeling EPR powder spectra using numerical diagonalization of the spin hamiltonian. *Journal of Magnetic Resonance*, 136 :176–199, 1999.
- [38] I. Ursu. *La résonance paramagnétique électronique*. Dunod, 1968.
- [39] A. Rossi and R. Hoffmann. Transition metal pentacoordination. *Inorganic Chemistry*, 14 :365–374, 1975.
- [40] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, G. Panczer, K. Kato, and E. Hanamura. Ti-doped MgAl_2O_4 spinel single crystals grown by the micro-pulling-down method for laser application : Growth and strong visible blue emission. *Journal of Material Research*, 21(9) :2337–2344, 2006.

- [41] V. Solntsev, E. Pestryakov, A. Alimpiev, E. Tsvetkov, V. Matrosov, V. Trunov, and V. Petrov. $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}:\text{Cr}^{3+}$ (Ti^{3+} , Ni^{2+}) laser crystals and their spectroscopic characteristics. *Optical Materials*, 24 :519–525, 2003.
- [42] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, and E. Hanamura. Strong blue emission from Ti-doped MgAl_2O_4 crystals. *Journal of Luminescence*, 114 :155–161, 2005.
- [43] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, and E. Hanamura. Luminescence channels of manganese-doped spinel. *Journal of Luminescence*, 109 :19–24, 2004.
- [44] B. Bouma and G. Blasse. Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 :261–265, 1995.
- [45] A. Craats, G. Dirksen, and G. Blasse. The luminescence of Ba_2TiO_4 , a compound with titanate tetrahedra. *Journal of Solid State Chemistry*, 118 :337–340, 1995.
- [46] G. Wang, H. Gallaher, T. Han, B. Henderson, M. Yamaga, and T. Yoshida. Optical and electron spin resonance spectroscopy of Ti^{3+} -doped yttrium and gadolinium aluminoborates. *Journal of Physics : condensed matter*, 9 :1649–1660, 1997.
- [47] A. Shutz, D. Ehrst, M. Dubiel, X. Yang, B. Mosel, and H. Eckert. A multi-method characterization of borosilicate glasses doped with 1 up to 10 mol *Glass Science and Technology*, 77(6) :295–304, 2004.
- [48] M. Kumar, A. Uniyal, P. Chauhan, and P. Singh. Optical absorption and fluorescent behaviour of titanium ions in silicate glasses. *Bulletin of Material Science*, 26 :335–341, 2002.
- [49] L. Bausa, F. Jaque, J. Garcia Sole, and A. Duran. Photoluminescence of Ti^{3+} in $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ glass. *Journal of Materials Science*, 23 :1921–1922, 1988.
- [50] G. Krishna, Y. Gandhi, and N. Veeraiah. Luminescence spectroscopy of Ti ions in $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 128(4) :631–634, 2008.
- [51] M.I Abdel-Baki and F. El-Diasty. Optical properties of oxide glasses containing transition metals : Case of titanium- and chromium-containing glasses. *Current Opinion In Solid State & Material Science*, 10(5-6) :217–229, 2006.
- [52] L. Andrade, S. Lima, A. Novatski, P. Udo, N. Astrath, A. Medina, A. Bento, M. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon. Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glass. *Physical Review Letters*, 100 :027402, 2008.
- [53] I Batyaev and Y. Kobehikov. Physiotchnical and spectroscopic characteristics of titanium in aluminaphosphate phosphors. *Technical Physics*, 48 :889–892, 2003.
- [54] L. Bausa, F. Jaque, J. Garcia, R. Cases, and A. Duran. Photoluminescence of Ti^{3+} in phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 40-41 :193–194, 1988.
- [55] F. Gan and H. Liu. Luminescence of titanium containing fluorophosphate glass. *Journal of Luminescence*, 31-32 :348–350, 1984.
- [56] G. Blasse. Fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) : a luminescent compound with a long decay time. *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 41 :639–641, 1979.
- [57] R. Reisfeld and A. Kisilev. Transparent glass - ceramics doped by chromium(III). *Journal of Non Crystalline Solids*, 91 :333–350, 1987.
- [58] M. Inokuti and F. Hirayam. Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence. *The journal of chemical physics*, 43 :1978–1989, 1965.

Première partie

Verres silicatés

Chapitre 3

Structure des verres silicatés dopés titane

Au sein d'un matériau il n'est pas possible de considérer un ion seul sans considérer aussi son environnement. Pour comprendre les processus de réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} nous allons ici présenter les modèles décrivant la structure des verres silicatés et l'environnement du titane Ti^{4+} . Nous présenterons ensuite l'évolution de cet environnement en fonction de la composition chimique du verre et nous finirons par évoquer les différents environnements possibles de Ti^{3+} dans les verres.

3.1 Modèles structuraux

3.1.1 Modèle structural des verres SiO_2 - Na_2O

Historiquement, l'une des principales contributions à la compréhension de la structure des verres est la théorie dite "*Random Network Theory*" développée par W. H. Zachariasen à partir de 1932 [1]. Ce modèle, notamment complété par A. R. Cooper en 1982 [2], considère que la structure d'un verre SiO_2 - Na_2O peut être décrite par un réseau de tétraèdres SiO_4 connectés entre eux. Chaque tétraèdre SiO_4 est composé d'un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygènes. Chaque tétraèdre est relié à d'autres tétraèdres par des liaisons Si - O - Si et on dira alors que les oxygènes participant à ces liaisons sont des *oxygènes pontants*. De même, puisque les atomes de silicium participent à l'ossature du réseau, on dit qu'ils sont *formateurs de réseau*.

Les atomes de sodium viennent casser des liaisons Si - O - Si. La cassure d'une liaison se traduit par

l'existence de part et d'autre de la cassure de deux oxygènes liés seulement à un atome de silicium et dont la charge est compensée par des atomes de sodium. Par opposition aux oxygènes participant aux liaisons Si - O - Si, ces oxygènes particuliers sont appelés *oxygènes non pontants*. Les atomes de sodium sont quant à eux appelés *modificateurs de réseau*.

L'approche de la "*Random Network Theory*" fournit un premier cadre pour décrire la structure d'un verre SiO_2 - Na_2O . A partir de celui-ci, G. Greaves a proposé le modèle dit "*Modified Random Network Model*" (noté *MRN*) [3, 4]. L'une des principales caractéristiques de ce modèle par rapport au modèle de Zachariasen est l'existence de *chemins* ou *canaux de percolation* pour les modificateurs. Ces canaux de percolation contiennent des modificateurs qui impliquent donc, sur le bord des canaux, la présence d'oxygènes non pontants. La présence de ces canaux permet à G. Greaves d'expliquer des propriétés des verres telles que le transport ionique ou la viscosité. Enfin, le modèle MRN est également caractérisé par son double caractère, ionique et covalent : les liaisons entre les formateurs de réseau et les oxygènes sont iono-covalentes alors que les liaisons entre oxygènes et modificateurs sont beaucoup plus ioniques.

Au delà de leur rôle de modificateur de réseau, les ions sodium Na^+ possèdent surtout un rôle de compensateur de charge. Pour illustrer cela considérons tout d'abord un ion silicium Si^{4+} lié à quatre ions oxygènes O^{2-} . Si chacun de ces ions oxygène est lui-même lié à un autre ion silicium Si^{4+} , la charge électrique de chaque ion O^{2-} sera divisée en deux et au final, l'ion silicium Si^{4+} sera donc entouré de quatre charges négatives. Autrement dit, l'ion silicium Si^{4+} sera entouré de suffisamment de charges négatives pour compenser sa charge positive et cette structure SiO_4 pourra exister même en l'absence d'ions Na^+ .

Imaginons maintenant qu'il existe d'autres cations chargés M^{4+} mais pouvant être entourés de non pas quatre mais cinq ou six anions d'oxygène. Dans cette configuration l'anion O^{2-} supplémentaire apporte une charge négative excédentaire qu'il va falloir compenser. Pour cela, le cation peut profiter de la présence d'un ou plusieurs ions Na^+ à proximité. En effet, le nuage électronique de chaque ion Na^+ suffisamment proche d'un anion d'oxygène pourra participer à la compensation de charge et réduire la charge négative totale vue par le cation M^{4+} . Au final, le cation ne pourra alors exister entouré de cinq anions d'oxygène que si le ou les ions Na^+ présents à proximité du polyèdre de coordination du cation compensent suffisamment la charge négative des anions d'oxygène pour que la charge finale de l'ensemble comprenant le cation M^{4+} , les anions O^{2-} l'entourant et les ions Na^+ à proximité soit nulle. Certains cations requièrent donc pour exister la présence d'ions Na^+ à proximité de leur polyèdre de coordination, en particulier si leur coordinence est supérieure à la valeur absolue de leur charge.

Nous pouvons exprimer le lien entre la charge des ions présents dans le verre et la distance séparant

chacun de ces ions grâce aux travaux de L. Pauling [5] et de I. Brown et D. Altermatt [6]. Considérant deux ions A^+ et B^- liés entre eux, ces travaux définissent la *valence* s de la liaison $A^+ - B^-$ par :

$$s = \exp\left(\frac{R_0 - R}{0,37}\right)$$

où s est exprimée en unités de valence (*valence units, v.u.*) et R et R_0 sont des distances exprimées en Å. Plus précisément, R_0 est une longueur caractéristique tabulée dépendant des ions participant à la liaison. R quant à lui est la distance entre les deux ions. Le modèle développé par L. Pauling d'une part et I. Brown et D. Altermatt d'autre part dit que pour un anion donné, la somme des valences s des liaisons que forme cet anion avec ses voisins doit être égale à la charge de l'anion. Nous verrons dans le prochain paragraphe que ce simple modèle permet d'expliquer l'environnement du titane lorsqu'il s'insère dans le verre dans certaines coordinences.

3.1.2 Modes d'insertion du titane

Si l'on ajoute du titane TiO_2 à un verre silicaté $SiO_2 - Na_2O$, celui-ci va majoritairement¹ s'insérer sous l'état d'oxydation Ti^{4+} [9,10]. Dans la littérature, plusieurs auteurs ont alors montré par différentes méthodes spectroscopiques telles que la spectroscopie EXAFS ou XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) qu'il existait en réalité trois coordinences différentes de l'ion Ti^{4+} au sein des verres silicatés $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$. La première, représentée à gauche sur la figure 3.1 est $[IV]Ti^{4+}$ et correspond simplement à un titane entouré d'un tétraèdre d'oxygènes. La deuxième, au centre sur la figure 3.1, est la coordinence $[V]Ti^{4+}$. Elle peut être décrite principalement comme une pyramide à base carrée dont l'oxygène au sommet de la pyramide est lié au titane par une double liaison appelée *liaison titanyl*. La dernière coordinence est le $[VI]Ti^{4+}$ et correspond à un titane au milieu d'un octaèdre d'oxygènes.

Nous allons maintenant décrire plus précisément l'environnement de l'ion Ti^{4+} lorsqu'il existe dans chacune de ces coordinences. Pour cela, nous nous appuierons en particulier sur les travaux de F. Farges [10] qui, dans une étude par spectroscopie XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) de verres silicatés contenant du titane à température et pression ambiante, décrit précisément la position des premiers et des seconds voisins des ions Ti^{4+} dans ses différentes coordinences.

Commençons par $[IV]Ti^{4+}$. Dans ce cas, l'ion Ti^{4+} est entouré de quatre anions d'oxygène O^{2-} disposés sous forme d'un tétraèdre. Comme nous l'avons souligné, chacun de ces atomes d'oxygène peut être lié seulement à l'atome de titane (oxygène non pontant) ou lié aussi à un atome de silicium (oxygène

1. Ce n'est toutefois pas le seul état d'oxydation stable pouvant exister dans un matériau. Dans les cristaux de $Na_xTi_2O_4$ avec $0,558 < x < 1$, le titane a par exemple été observé dans l'état Ti^{4+} et/ou Ti^{3+} [7] et Ti^{2+} dans des cristaux de $ZnS : Ti^{2+}$ [8].

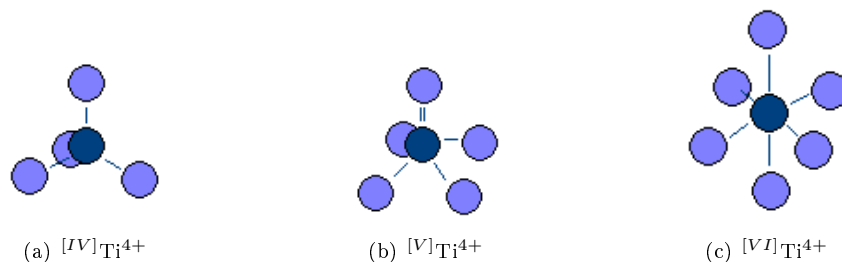


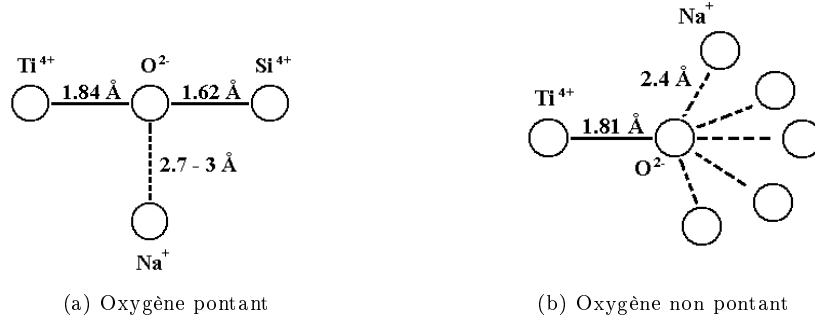
FIGURE 3.1 – Coordinences de Ti^{4+} existants dans les verres silicatés. Les disques foncés représentent les ions Ti^{4+} et les disques clairs les ions O^{2-} .

pontant). En fonction de la nature de l'oxygène, F. Farges propose donc deux modèles représentés sur la figure 3.2. Cette figure montre pour chaque modèle d'environnement l'ion Ti^{4+} et l'un des quatre anions O^{2-} l'entourant. Si cet anion O^{2-} comprend dans son environnement un ou plusieurs autres ions (Na^+ , Si^{4+}), ceux ci sont également représentés et la distance entre ces ions est indiquée en Å.

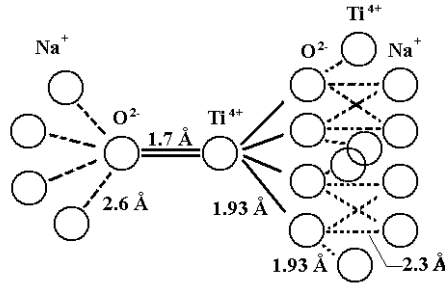
Le premier modèle, à gauche sur la figure, correspond au cas d'un oxygène pontant. Dans ce cas, les mesures montrent que l'oxygène sera situé à 1.84 Å du titane Ti^{4+} et à 1.62 Å du silicium. Les liaisons entre l'ion Ti^{4+} et l'anion O^{2-} d'une part et l'anion O^{2-} et l'ion Si^{4+} d'autre part sont iono-covalentes et représentées par des traits pleins sur la figure 3.2. A priori, un ion Ti^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} ne devrait pas avoir de problèmes de compensation de charge car on se trouve dans le même cas que le tétraèdre de silicium SiO_4 . Toutefois, il est possible de montrer par le calcul que la somme des valences de liaison des liaisons $Ti^{4+} - O^{2-}$ et $Si^{4+} - O^{2-}$ n'est pas égale à la charge de l'anion d'oxygène. Le modèle *bond valence* ainsi que les mesures XAFS montrent alors qu'un ion alcalin Na^+ existe à proximité de cet ion O^{2-} . Cet ion Na^+ sera situé à 2.7 - 3.0 Å de l'atome d'oxygène pour participer à la somme des valences de liaison. Sur la figure 3.2 le trait en pointillés ne désigne pas une liaison mais indique simplement la distance séparant l'anion d'oxygène O^{2-} et le cation Na^+ .

Le second modèle, à droite sur la figure 3.2, correspond au cas d'un oxygène non pontant. Dans ce cas, l'anion O^{2-} est situé à 1.81 Å de l'atome de titane et comprend dans son environnement cinq ions alcalins à une distance moyenne à 2.4 Å.

Passons maintenant au cas d'un ion $[V]Ti^{4+}$ que F. Farges associe à un ion Ti^{4+} entouré d'une pyramide à base carrée d'oxygènes O^{2-} . Si nous faisons un raisonnement simple sur le nombre d'anions O^{2-} comparé à la charge du Ti^{4+} , nous voyons immédiatement que l'ion Ti^{4+} devra pour exister nécessairement comporter des ions Na^+ dans son environnement. Dans ses travaux, F. Farges propose plusieurs modèles d'environnement des ions $[V]Ti^{4+}$. Le plus probable, au regard des mesures EXAFS et de diffusion de neutrons, comporte un ion Ti^{4+} entouré de cinq atomes d'oxygène liés de deux façons différentes.

FIGURE 3.2 – Modèle l'environnement à moyenne distance autour d'un ion $[IV]Ti^{4+}$ (d'après [10]).

Il y a d'abord quatre atomes d'oxygène simplement liés à l'atome de titane et situés à 1.93 Å du Ti^{4+} . Chacun de ces atomes d'oxygène peut être lié soit à un autre atome de titane ou de silicium (situé alors à 1.93 Å) soit dans le cas d'un oxygène non pontant comporter dans son environnement des cations Na^+ à une distance de 2.3 Å. Ces ions d'oxygène simplement liés à l'ion Ti^{4+} forment la base de la pyramide à base carrée qui entoure l'ion Ti^{4+} . Outre ces atomes simplement liés il y a également un unique atome doublement lié qui forme le sommet de la pyramide. Cet atome, qui participe à la liaison titanyl, est quant à lui situé à 1.7 Å du Ti^{4+} (figure 3.3). Il est entouré de quatre cations Na^+ .

FIGURE 3.3 – Modèle le plus probable de l'environnement à moyenne distance autour d'un ion $[V]Ti^{4+}$ (d'après [10])

Pour terminer, considérons le cas de $[VI]Ti^{4+}$. F. Farges dans ce cas ne donne pas de représentation schématique de l'environnement à moyenne distance autour de l'ion car, comme nous l'avons déjà indiqué, il s'agit d'une coordinence minoritaire du titane dans les verres étudiés. Nous pouvons toutefois appliquer un raisonnement similaire à celui développé dans le cas de $[V]Ti^{4+}$ et si nous comparons le nombre d'anions O^{2-} entourant l'ion Ti^{4+} et la charge de l'ion, nous concluons immédiatement que pour exister, l'ion $[VI]Ti^{4+}$ nécessitera plusieurs ions alcalins dans son environnement. La longueur des liaisons $Ti^{4+}-O^{2-}$ lorsque l'ion Ti^{4+} est en coordinence VI peut quant à elle être évaluée grâce à différents travaux publiés

dans la littérature. Par exemple, F. Farges prend comme base de référence dans son modèle de calcul une longueur de 1,96 Å [11]. Dans une étude par spectroscopie XANES des verres TiO₂ - SiO₂ [9], R. Greer *et al.* mesurent quant à eux une longueur d'approximativement 2 Å.

3.1.3 Définition des rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$

Nous connaissons donc à priori l'état d'oxydation et les différentes coordinences possibles du titane au sein des verres silicatés. Il serait maintenant intéressant de connaître l'évolution de chacune de ces coordinences en fonction de la composition chimique du verre afin de pouvoir prédire l'environnement du titane au sein de nos échantillons. Pour cela, nous devons définir deux grandeurs utiles pour caractériser nos échantillons : le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et le rapport $\frac{NBO}{T}$.

Le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est simplement le rapport entre la quantité de sodium et la quantité de titane présentes dans l'échantillon. Bien évidemment, les deux quantités doivent être exprimées dans la même unité et le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est alors un nombre sans dimension :

$$\frac{[Na]}{[Ti]} = \frac{[Na^+]}{[Ti^{4+}]}$$

Puisque chaque molécule de Na₂O apporte deux ions Na⁺ et chaque molécule de TiO₂ un ion Ti⁴⁺ alors en travaillant en quantités de matière, nous aurons simplement :

$$\frac{[Na]}{[Ti]} = \frac{2[Na_2O]}{[TiO_2]}$$

Le rapport $\frac{NBO}{T}$ est quant à lui défini comme le rapport entre le nombre d'oxygènes non pontants (*Non Bridging Oxygens*, noté *NBO*) et le nombre de formateurs (notés *T*) du réseau vitreux. Les ions sodium étant modificateurs du réseau, la présence d'un ion Na⁺ va entraîner la rupture d'une liaison Si - O - Si et donc la création d'un oxygène non pontant. Par conséquent, le nombre *NBO* sera donc égal au nombre d'ions Na⁺ insérés dans l'échantillon.

De la même façon, le nombre de formateurs correspond quant à lui au nombre de tétraèdres, c'est à dire en premier lieu au nombre d'atomes de silicium. Toutefois, nos échantillons contiennent aussi du titane dont nous devons tenir compte : pour cela, nous devons déterminer le rôle formateur ou modificateur du titane. Nous avons vu en effet que le titane pouvait s'insérer sous trois coordinences différentes : ^[IV]Ti⁴⁺, ^[V]Ti⁴⁺ et ^[VI]Ti⁴⁺ et l'existence de ces différentes coordinences, en particulier ^[IV]Ti⁴⁺ et ^[V]Ti⁴⁺, peut conférer simultanément les rôles de formateurs et de modificateur de réseau au Ti⁴⁺ [10, 12, 13]. Plus précisément, un Ti⁴⁺ en coordinence tétraédrique se comporte comme un tétraèdre de silicium et dans

ce cas, le titane a clairement un rôle de formateur. Dans le cas de $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ les quatre atomes de la base de la pyramide peuvent se lier à d'autres tétraèdres de silicium ou de titane. Ils confèrent donc un rôle formateur à $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. En revanche, l'oxygène de la liaison titanyl ne pourra jamais se lier à d'autres tétraèdres et il donne donc à $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ la possibilité de former des trous dans le réseau vitreux. Toutefois, plusieurs travaux sur le rôle du $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ tendent à montrer que le principal rôle de Ti^{4+} est un rôle de formateur de réseau vitreux [10, 13, 14]. Puisque les deux coordinences majoritaires de Ti^{4+} dans les verres sont $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et que dans les deux cas le titane possède un rôle de formateur, alors nous considérerons que la totalité du titane insérée dans le verre participe aux tétraèdres formateurs de réseau T . Dans ce cas le cas des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 , nous définirons² le rapport $\frac{NBO}{T}$ par :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{[Na^+]}{[Si^{4+}] + [Ti^{4+}]}$$

Où $[Na^+]$, $[Si^{4+}]$ et $[Ti^{4+}]$ sont respectivement les quantités d'ions sodium, d'ions silicium et d'ions titane. Comme précédemment, toutes ces quantités doivent être exprimées dans la même unité et le rapport $\frac{NBO}{T}$ est au final un nombre sans dimension. Dans le cas où l'on travaille avec les quantités de matière, on a simplement :

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2[Na_2O]}{[SiO_2] + [TiO_2]}$$

D'un point de vue plus général, la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$ peut être vue comme reflétant l'état de polymérisation du réseau vitreux. Plus cette valeur est élevée, plus le nombre d'oxygènes non pontants est grand et donc plus le réseau est dépolymérisé et inversement. F. Farges *et al.* considèrent que, bien que la nature des modificateurs de réseau présents dans le verre soit importante, le rapport $\frac{NBO}{T}$ est le facteur déterminant dans la présence au sein du verre des différentes coordinences du titane [15].

Pour terminer, soulignons que les définitions des rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$ données ici sont propres au cas des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Dans le cas des verres aluminoborosilicatés, la présence de l'aluminium et du bore imposent de modifier les modes de calcul utilisés. Nous redéfinirons donc ces rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$ lors de l'étude de ces verres. Pour l'instant, maintenant que nous connaissons les différentes coordinences possibles de Ti^{4+} dans les verres et que nous avons les outils nécessaires, nous allons décrire l'évolution des proportions de chacune de ces coordinences dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 en fonction de la composition chimique des échantillons.

2. Cette définition est aussi celle utilisée dans la littérature dans le cas des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Voir par exemple les travaux de F. Farges [10].

3.2 Environnement des ions Ti^{4+}

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié la structure des verres silicatés dopés titane. Beaucoup se sont attachés à éclaircir l'environnement des ions Ti^{4+} et pour cela, deux principales techniques ont été utilisées : les spectroscopies XANES et EXAFS. Par exemple, G. Gregor *et al.* [9] ou G. Henderson *et al.* [14,16] ont étudié par ces techniques différents verres de composition TiO_2 - SiO_2 . C. Ponader *et al.* [17] ont étudié des verres plus complexes SiO_2 - Na_2O - TiO_2 contenant de surcroît du sodium. Enfin, d'autres auteurs encore tels que F. Farges *et al.* [10,11,18] ou encore G. Henderson *et al.* [19] se sont intéressés à des compositions plus variées contenant par exemple du potassium (K_2O - SiO_2 - TiO_2 , [18,19]) ou du calcium (TiO_2 - CaSiO_3 , [19]). Au delà des spectroscopies XANES et EXAFS, d'autres auteurs ont bien entendu aussi utilisés d'autres techniques telles que la spectroscopie Raman [20,21] ou la diffraction de neutrons avec substitution isotopique [12] pour étudier l'environnement des ions Ti^{4+} dans les verres silicatés.

Dans l'ensemble, ces auteurs observent en fonction de la composition chimique différentes coordinence du titane. Certaines de ces études permettent seulement de déterminer la coordinence dominante des ions Ti^{4+} (cf. par exemple [17]) alors que d'autres proposent des proportions chiffrées de chaque environnement (cf. par exemple [10]). D'autres encore n'indiquent que la présence d'un mélange de différentes coordinences de Ti^{4+} . Malgré tout, en regroupant les différentes informations disponibles, nous avons construit la figure 3.4 qui représente en fonction du $\frac{NBO}{T}$ et de la concentration en titane de chaque échantillon SiO_2 - Na_2O - TiO_2 étudié dans la littérature la ou les coordinences de Ti^{4+} observées. Dans tous les cas, les auteurs concluent à l'existence d'un mélange de différentes coordinences du titane. Lorsque les auteurs ont pu déterminer la coordinence dominante, nous l'indiquons par un symbole plein. Au contraire, lorsqu'ils concluent simplement à la présence de deux environnements sans préciser l'environnement dominant, nous l'indiquons par un symbole évidé et pour ne pas gêner la lecture, nous n'avons pas représenté le cas où les auteurs concluent à un mélange des trois coordinences différentes. Enfin, nous avons également défini trois zones correspondant approximativement aux domaines de concentration et de $\frac{NBO}{T}$ pour lesquels on observe une coordinence dominante des ions Ti^{4+} . Les limites en pointillés de ces trois zones sont très imprécises car nous les avons défini simplement en fonction des informations de la littérature que nous avons compilées et non pas en fonction de mesures précises.

Nous pouvons faire plusieurs remarques sur cette figure. Premièrement, nous voyons que la coordinence dominante majoritairement observée est $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. Viennent ensuite successivement $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ puis $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. Cette dernière n'apparaît d'ailleurs comme dominante qu'une seule fois dans les travaux considérés, pour un $\frac{NBO}{T}$ très faible. Cela rejoint les résultats de G. Henderson [21] et F. Farges [10,18,22]. En

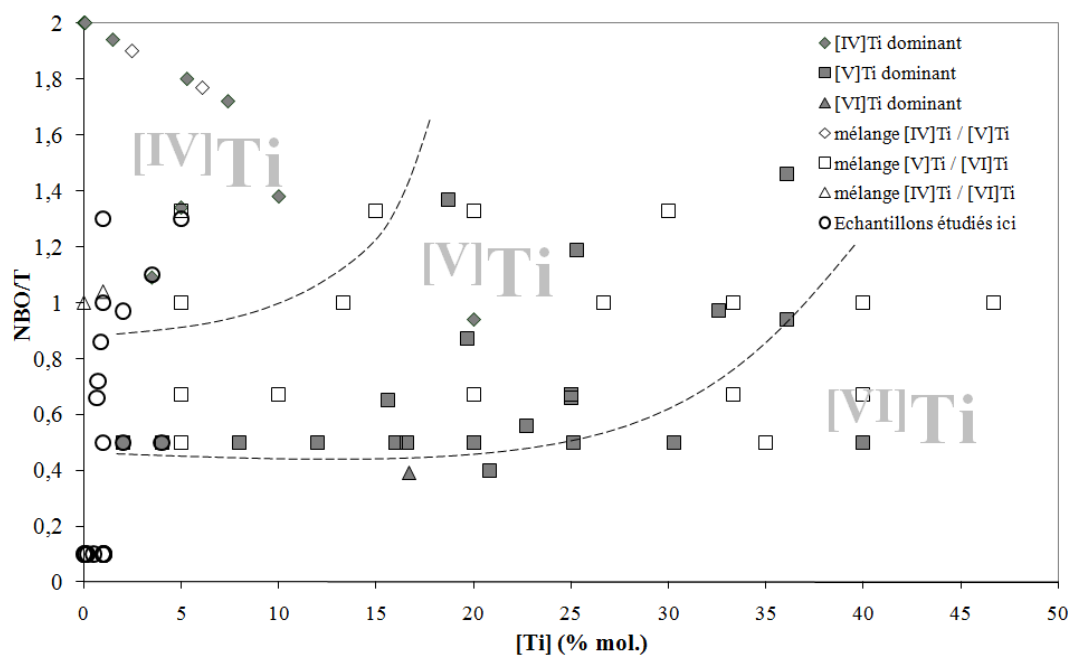


FIGURE 3.4 – Coordination dominante et mélanges de coordinences de Ti^{4+} observée dans les verres $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$. Cette figure est construite à partir des résultats de : G. Henderson *et al.* [14, 19], B. Mysen *et al.* [20], F. Farges *et al.* [10, 18, 22], C. Ponader *et al.* [17]. Nous plaçons également à titre d'information les échantillons de verres silicatés et alumino-borosilicatés étudiés ici et dans les prochaines sections de ce document.

revanche nous pouvons noter que $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ apparait souvent comme faisant partie d'un mélange $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ - $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. Deuxièmement, remarquons que la coordinence des ions Ti^{4+} varie fortement avec le rapport $\frac{NBO}{T}$ et la concentration en titane. Par exemple, nous voyons sur la figure 3.4 qu'une diminution de la concentration en titane et une augmentation du $\frac{NBO}{T}$ entraînent le passage de $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ à $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, c'est à dire une baisse de la coordinence. Cette évolution est confirmée par les résultats de plusieurs travaux. Tout d'abord, F. Farges *et al.* [10, 15] montrent que la quantité de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ dans les verres silicatés augmente lorsque la concentration en titane diminue et/ou lorsque le rapport $\frac{NBO}{T}$ augmente. De même, G. Henderson *et al.* [19] observent également une variation de la coordinence dominante de Ti^{4+} lorsque la concentration en titane varie. En particulier, ces auteurs observent un mélange de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ dans des verres dopés à 6,1 % mol. Lorsque le dopage en titane diminue jusqu'à 2,5% mol, G. Henderson *et al.* n'observent alors plus que $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$. Dans une autre étude plus tardive des verres silicatés dopés titane [14] G. Henderson et J. St-Amour précisent que lorsque la concentration massique en titane est inférieure à 7 % mass (i.e. 18 % mol), les ions Ti^{4+} sont majoritairement sous forme de $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$. Au dessus de 7 % mass. (18 % mol), la coordinence majoritaire des ions Ti^{4+} devient $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. Enfin, parmi les auteurs ayant observé une variation de la coordinence des ions Ti^{4+} en fonction du rapport $\frac{NBO}{T}$ et du dopage en titane, C. Ponader *et al.* [17] montrent qu'à $\frac{[Na]}{[Ti]}$ fixé, une diminution de la concentration en sodium entraîne une diminution de la proportion relative de $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ par rapport à la proportion de $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. Comme nous allons le montrer, cette condition peut dans certains cas se ramener à une condition sur le rapport $\frac{NBO}{T}$. En effet, si $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est constant, nous pouvons écrire :

$$\frac{2[Na_2O]}{[TiO_2]} = \frac{1}{k}$$

où k est une constante positive ou nulle puisque le rapport ne fait intervenir que des quantités de matière qui ne peuvent pas par définition être négatives. Nous avons donc :

$$\left(\frac{NBO}{T}\right)^{-1} = \frac{[SiO_2] + [TiO_2]}{2[Na_2O]} = k + \frac{[SiO_2]}{2[Na_2O]}$$

Puisque k est une constante, alors soit $[Na_2O]$ et $[TiO_2]$ sont tous les deux constants, soit les deux quantités varient en sens opposés. Premier cas : si $[Na_2O]$ augmente ou reste constant alors une diminution de $[SiO_2]$ implique une augmentation de $\frac{NBO}{T}$. Dans ce cas, la condition énoncée par C. Ponader équivaut donc à une augmentation du $\frac{NBO}{T}$ et on peut dire encore une fois qu'une augmentation du rapport $\frac{NBO}{T}$ implique une diminution de la coordinence du titane de $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ à $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. Deuxième cas : si $[Na_2O]$ diminue (et par conséquent que $[TiO_2]$ augmente) alors dans ce cas nous ne pouvons

conclure directement. Tout dépendra de l'amplitude de variation relative de $[Na_2O]$ et $[SiO_2]$. Pour résumer, F. Farges, G. Henderson et, dans une certaine mesure, C. Ponader observent effectivement qu'une augmentation du rapport $\frac{NBO}{T}$ implique une diminution de la coordinence du titane.

Pour expliquer le passage de $[V]Ti^{4+}$ à $[IV]Ti^{4+}$ lorsque le $\frac{NBO}{T}$ diminue, F. Farges et G. Brown [15] rappellent qu'une diminution du rapport $\frac{NBO}{T}$ signifie que la proportion relative de cations Na^+ disponible pour l'ensemble des autres espèces du verre diminue. Or, comme nous l'avons dit et comme nous le verrons plus précisément dans les prochains paragraphes, les différentes coordinences des ions Ti^{4+} ne nécessitent pas toutes le même nombre d'alcalins pour exister. En particulier, $[V]Ti^{4+}$ nécessite plus d'alcalins que $[IV]Ti^{4+}$ pour être formée, notamment en raison de la présence de la double liaison. Une diminution du nombre de compensateurs de charge implique que, à dopage en titane constant, il sera plus difficile de former les coordinences des ions Ti^{4+} requérant le plus grand nombre d'alcalins. Par conséquent, une diminution de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$ impliquera une diminution de la proportion relative de $[V]Ti^{4+}$ au profit de la proportion de $[IV]Ti^{4+}$.

3.3 Application des modèles à nos échantillons

En nous appuyant sur la figure 3.4, sur les travaux que nous avons présentés et sur ceux que nous avons choisis comme références pour nos synthèses, nous construisons le tableau 3.1 qui présente les probables coordinences des ions Ti^{4+} dans nos échantillons de verre silicatés.

Nom	$[IV]Ti^{4+}$	$[V]Ti^{4+}$	$[VT]Ti^{4+}$
ds 8	-	85	15
ds 9	-	80	20
ds 10	-	++	+
ds 11	+	-	+
ds 12	+	-	+
ds 13	+	-	+
ds 14	+	-	+

TABLEAU 3.1 – Probables coordinences des ions Ti^{4+} dans nos échantillons de verre silicatés.

Dans ce tableau, les données chiffrées correspondent aux pourcentages de chaque environnement, un $+$ indique la présence d'un environnement et un $++$ un environnement probablement dominant. Les environnements proposés pour les échantillons ds 11, 12 et 13 seront précisés au paragraphe 5.3.3 car les auteurs des travaux ayant servi de référence à ces synthèses ont émis plusieurs remarques pour nuancer leurs résultats. Toutefois, sous l'hypothèse d'une réduction directe de Ti^{4+} en Ti^{3+} , nous concluons donc que nous devrions observer dans nos verres des ions Ti^{3+} dans différents environnements.

3.4 Environnements possibles de Ti^{3+}

Sous irradiation ionisante, les ions Ti^{4+} pourront être réduits en ions Ti^{3+} . Si nous faisons l’hypothèse d’une réduction directe des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} , c’est à dire sans changement de coordinence, on peut s’attendre à observer des ions Ti^{3+} dans différentes coordinences : $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Cependant, rien n’indique à priori que tous ces environnements puissent exister. En effet, si comme précédemment nous comparons la charge positive de l’ion Ti^{3+} à la charge négative totale apportée par les anions O^{2-} , alors nous voyons que toutes les coordinences de Ti^{3+} envisagées, i.e. $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$, nécessitent des ions Na^+ à proximité pour pouvoir exister. Par ailleurs, on peut aussi imaginer que même dans un verre contenant une très forte proportion d’ions Na^+ , les coordinences requérant le plus grand nombre d’alcalins ne puissent exister pour des raisons d’encombrement stérique autour des ions Ti^{3+} .

Par ailleurs, nous avons cherché et trouvé dans la littérature des exemples de composés contenant des ions $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ ou $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Ces trois exemples sont regroupés dans le tableau 3.2.

Ti^{3+}	Composé	Réf.
IV	$\text{Ti}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$	[23]
V	rutile TiO_2 non stoechio.	[24]
VI	LaTiO_3	[25]

TABLEAU 3.2 – Exemples de composés rapportés dans la littérature contenant des ions Ti^{3+} dans différentes coordinences.

Les ions Ti^{3+} en coordinence VI ont déjà largement été observés dans la littérature par exemple lors des travaux sur les lasers titane saphir $\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$ [25]. Ensuite, les ions $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ ont également été rapportés par M. Nolan *et al.* lors de l’étude de la surface (110) de cristaux de rutile TiO_2 non stoechiométriques [24]. Dans ses travaux, M. Nolan *et al.* combinent la spectroscopie d’émission et des calculs de DFT (*Density Functional Theory*) pour mettre en évidence l’existence de $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$. Enfin, $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$ a été observé par RPE en substitution d’un ion Mn^{2+} dans une spinelle MgAl_2O_4 dopée Ti [23]. Par conséquent, bien que les exemples que nous avons donnés ne concernent pas des verres contenant des ions Na^+ , nous concluons que dans la suite de notre étude nous pourrions peut être observer des ions $^{[IV]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ ou $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ dans nos échantillons. Rien ne nous dit pour l’instant que ces différentes coordinences existent effectivement dans nos échantillons mais grâce à la littérature nous savons qu’elles ont déjà été observées par ailleurs.

Résumé

Nous avons présenté dans ce chapitre les modèles structuraux permettant de décrire la structure des verres silicatés SiO_2 - Na_2O - TiO_2 et nous avons détaillé en particulier les modes d'insertion du titane dans ces verres. Plusieurs points peuvent être soulignés :

- Il existe dans un verre silicaté deux types d'oxygènes différents : des oxygènes pontants et des oxygènes non pontants.
- Les ions alcalins Na^+ participent au processus de compensation de charge et leur présence dans un verre peut entraîner la formation d'oxygènes non pontants.
- Le titane s'insère dans les verres silicatés sous forme d'ions Ti^{4+} pouvant exister dans trois coordinences différentes : $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. La proportion de chaque environnement des ions Ti^{4+} dépend de la composition chimique du verre et en particulier de la quantité d'ions alcalins. Dans les verres que nous avons synthétisés, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ est dominant.
- Pour qualifier la composition d'un verre silicaté, on peut définir les coefficients $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$ par :

$$\frac{Na}{Ti} = \frac{2[Na_2O]}{[TiO_2]} \text{ et } \frac{NBO}{T} = \frac{2[Na_2O]}{[SiO_2] + [TiO_2]}$$

- La littérature montre que des composés contenant des ions Ti^{3+} en coordinence IV, V ou VI ont déjà été observés.

Bibliographie

- [1] W. Zachariasen. The atomic arrangement in glass. *Journal of American Chemistry Society*, 54 :3841–3851, 1932.
- [2] A. Cooper. W.H. Zachariasen - The melody lingers on. *Journal of Non Crystalline Solids*, 49 :1–17, 1982.
- [3] G. Greaves. EXAFS and the structure of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 71 :203–217, 1985.
- [4] G. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. Gurman. Local structure of silicate glasses. *Nature*, 293 :611–616, 1981.
- [5] P. Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, 51 :1010–1026, 1929.
- [6] I.D. Brown and D. Altermatt. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallographica Section B - Structural Science*, 41 :244–247, 1985.
- [7] Y. Takahashi, K. Kataoka, K. Ohshima, N. Kijima, J. Awaka, K. Kawaguchi, and J. Akimoto. Single-crystal synthesis, structure analysis and physical properties of the calcium ferrite type $\text{Na}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ with $0.558 < x < 1$. *Journal of Solid State Chemistry*, 180 :1020–1027, 2007.
- [8] Z. Wen-Chan, M. Yang, and W. Xiao-Xuan. EPR parameters and defect structure of the trigonal Ti^{2+} centre in ZnS . *Spectrochimica Acta Part A*, 61 :2720–2723, 2005.
- [9] R. B. Greegor, F. W. Lytle, D. R. Sandstrom, J. Wong, and P. Schultz. Investigation of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ glasses by X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 55 :27–43, 1983.
- [10] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [11] F. Farges, G. Brown, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compound. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 :3023–3038, 1996.
- [12] L. Cormier, P.H. Gaskell, G. Calas, and A.K. Soper. Medium-rand order around titanium in a silicate glass studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Physical Review B*, 58 :11322–11330, 1998.
- [13] E.I. Abdrashitova. A study of the structural position of titanium in silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 38 :75–79, 1980.
- [14] G.S. Henderson and J.C. St-Amour. A Si K-edge XANES study of Ti containing alkali/alkaline-earth silicate glasses. *Chemical Geology*, 213 :31–40, 2004.
- [15] F. Farges and G. E. Brown. Coordination chemistry of titanium(IV) in silicate glasses and melts : IV. XANES studies of synthetic and natural volcanic glasses and tektites at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(9) :1863–1870, 1997.
- [16] G.S. Henderson and M.E. Fleet. The structure of titanium silicate glasses investigated by Si K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 211 :214–221, 1997.
- [17] Carl W. Ponader, Heather Boek, and James E. Jr Dickinson. X-ray absorption study of the coordination of titanium in sodium-titanium-silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 201 :81–94, 1996.
- [18] F. Farges. A Ti K-edge EXAFS study of the medium range environment around Ti in oxide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244 :25–33, 1999.
- [19] G.S. Henderson, X. Liu, and M. E. Fleet. Titanium coordination in silicate glasses investigated using O K-edge X-ray absorption spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 67(4) :597–607, 2003.

- [20] B. Mysen and D. Neuville. Effect of temperature and TiO_2 content on the structure of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ melts and glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(2) :325–342, 1995.
- [21] G. S. Henderson. The structure of Ti silicate glasses by micro-raman spectroscopy. *The Canadian Mineralogist*, 33 :399–408, 1995.
- [22] F. Farges. Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses : a high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *American Mineralogist*, 82 :36–43, 1997.
- [23] P. Lombard, N. Ollier, B. Boizot, and A. Yoshikawa. Spectroscopic studies of Ti^{3+} ions speciation inside MgAl_2O_4 spinels. *Journal of Crystal Growth*, 311 :899–903, 2009.
- [24] M. Nolan, S. Elliott, J. Mulley, R. Bennett, M. Basham, and P. Mulheran. Electronic structure of point defects in controlled self-doping of the TiO_2 (110) surface : combined photoemission spectroscopy and density functional theory study. *Physical Review B*, 77 :235424, 2008.
- [25] P. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Optical Society of America*, 3 :125–133, 1986.

Chapitre 4

Étude par Résonance Paramagnétique Électronique

La Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) est une puissante méthode pour sonder l'environnement du titane trivalent. Nous présenterons dans ce chapitre les spectres RPE expérimentaux obtenus pour les différents échantillons de verre silicaté que nous avons synthétisé et irradié aux β ou aux γ . Nous en déduirons tout d'abord le rôle de facteurs tels que le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ ou l'influence des fortes doses sur la spéciation des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β . Nous montrerons ensuite l'existence de plusieurs sites différents de Ti^{3+} . Enfin, nous évoquerons l'influence de la nature de l'irradiation (β ou γ), de l'âge des échantillons et d'une série de recuits isochrones sur les spectres RPE des Ti^{3+} .

4.1 Rôle des facteurs $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$

Nous avons défini au paragraphe 3.1 deux paramètres importants caractérisant la structure des verres silicatés : le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et le rapport $\frac{NBO}{T}$. Nous avons vu à cette occasion que les modes d'insertion de l'ion Ti^{4+} dépendaient principalement de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$. Puisque la forme du spectre RPE d'un ion Ti^{3+} dépend entre autres de l'environnement de l'ion Ti^{3+} , nous nous attendons donc à observer des variations de la forme des spectres RPE des ions Ti^{3+} en fonction de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$. Il se trouve qu'au contraire, pour une dose donnée, nous avons observé sur l'ensemble de nos spectres que la forme du spectre RPE des ions Ti^{3+} dépendait principalement non pas du rapport $\frac{NBO}{T}$ mais plutôt du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Par exemple, la figure 4.1 présente les spectres RPE de quatre échantillons irradiés aux β à la même dose, $3,23 \times 10^7$ Gy, mais de $\frac{NBO}{T}$ et de $\frac{[Na]}{[Ti]}$ variés. La figure montre à gauche les spectres

RPE de deux échantillons de même $\frac{[Na]}{[Ti]}$ mais de $\frac{NBO}{T}$ différents. A droite, les spectres de deux autres échantillons ayant cette fois-ci deux $\frac{[Na]}{[Ti]}$ différents mais des rapports $\frac{NBO}{T}$ identiques.

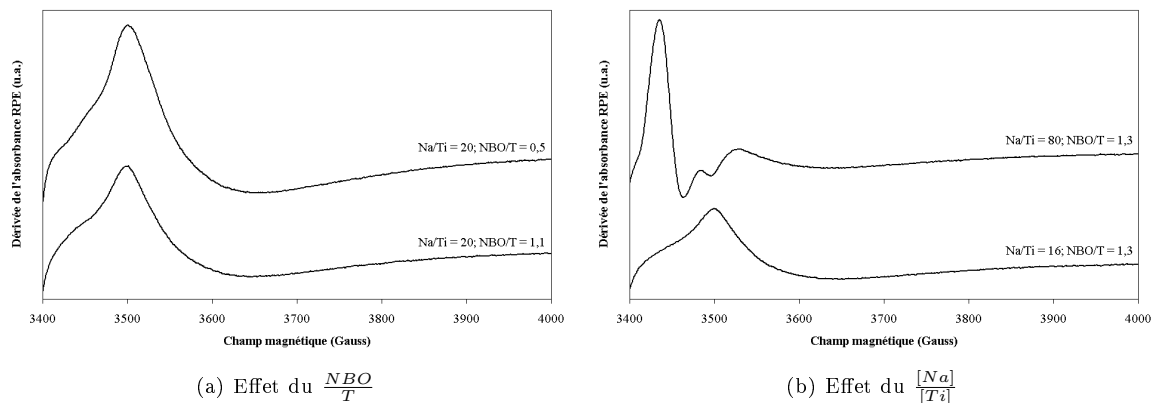


FIGURE 4.1 – Effet des valeurs des rapports $\frac{NBO}{T}$ et $\frac{[Na]}{[Ti]}$ sur les spectres RPE de Ti^{3+} . Tous les échantillons ont été irradiés à $3,23 \times 10^7$ Gy.

Nous voyons que dans le premier cas les spectres sont pratiquement superposables alors qu'ils sont très différents dans le second cas. En observant l'ensemble des spectres RPE de nos échantillons de verres irradiés, nous concluons que la forme du spectre RPE dépend de la valeur du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et non pas de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$. Nous avons donc défini des *familles* d'échantillons présentées dans le tableau 4.1. Une *famille* d'échantillons sera un ensemble de un ou plusieurs échantillons de composition chimique différente dont les spectres RPE à une dose donnée sont superposables. Par exemple, nous avons regroupé dans une même famille les échantillons ds 8, ds 9, ds 10, ds 12 et ds 13 dont les spectres RPE pour une irradiation à $3,23 \times 10^7$ Gy sont présentés sur la figure 4.2 où nous avons normalisé l'intensité des spectres RPE présentés en la multipliant par un facteur indiqué entre parenthèses.

Nom	$\frac{[Na]}{[Ti]}$	Échantillons
Première famille	[10, 40]	ds 8, ds 9, ds 10, ds 12 et ds 13
Deuxième famille	67	ds 11
Troisième famille	80	ds 14

TABEAU 4.1 – Familles d'échantillons déterminées en fonction de la forme et du comportement de leur spectre RPE.

Les échantillons ds 11 et ds 14 définissent tous deux leurs propres familles car sur l'ensemble des échantillons que nous avons étudié, nous n'avons pas trouvé d'autres échantillons présentant après irradiation des spectres RPE identiques.

En plus des échantillons présentés dans le tableau 4.1, nous étudierons aussi par la suite les spectres

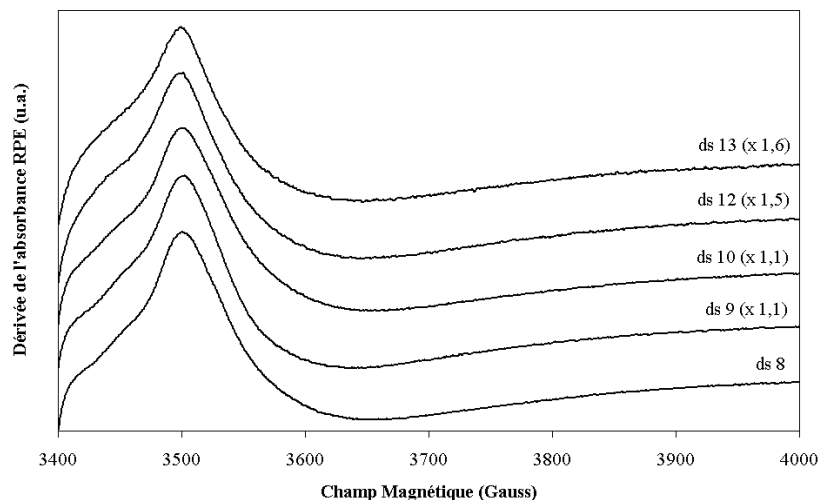


FIGURE 4.2 – Spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les échantillons appartenant à la première famille (ds 8, ds 9, ds 10, ds 12 et ds 13) irradiés β à $3,23 \times 10^7$ Gy. Les spectres ont été normalisés en les multipliant par un facteur indiqué entre parenthèses sur la figure.

RPE de l'échantillon db 2. Cet échantillon est particulier car il a été synthétisé au tout début de notre étude et ses spectres RPE ont été enregistrés dans des conditions de puissance et de température différentes des conditions utilisées pour tous les autres échantillons. Par conséquent, les spectres de db 2 ne sont pas directement comparables avec les spectres RPE des autres échantillons mais ils présentent toutefois des comportements similaires. Nous reviendrons sur cet échantillon notamment lors des recuits.

Dans la suite de ce document, pour simplifier la lecture, nous ne présenterons donc, pour chaque dose, plus qu'un seul spectre RPE par famille d'échantillon et non pas l'ensemble des spectres RPE de chaque échantillon irradié à chaque dose.

4.2 Influence de la composition chimique

Avant de passer à l'observation proprement dite, nous allons montrer que l'on peut séparer notre étude en deux cas distincts en fonction de la dose intégrée par l'échantillon.

Dans la littérature, de précédents travaux sur différents verres irradiés aux β ont montré qu'il existait pour les plus fortes doses d'importantes modifications structurales du verre sous irradiation. En particulier, il existe pour les doses proches du giga-gray (1×10^9 Gy) une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux [1–6] et une production d'oxygène moléculaire [1–4, 6]. Ces deux processus sont corrélés à la migration sous irradiation des alcalins et de l'oxygène [3, 5]. Or nous avons vu au chapitre précédent que l'environnement de Ti^{4+} dépendait fortement du rapport $\frac{NBO}{T}$, c'est à dire du nombre d'ions sodium

présents dans le verre. Si, pour une dose proche du giga-gray, certains des ions sodium et éventuellement un ou plusieurs atomes d'oxygène entourant un atome de titane migrent alors on peut imaginer qu'il existe pour ces doses proches du giga-gray une modification de la coordinence du titane. Ces changements d'environnement devraient se traduire sur le spectre RPE par une forte modification de la forme du signal ne dépendant pas uniquement de l'influence de la composition chimique des échantillons. En pratique, nous constatons effectivement sur les spectres RPE de nos échantillons irradiés aux plus fortes doses d'importantes modifications du spectre RPE de l'ion Ti^{3+} . En témoignent par exemple les spectres RPE de ds 11 (figure 4.6 page 79) et ds 14 (figure 4.7 page 80) irradiés à différentes doses. Ces figures ne sont pas reproduites ici car nous les présenterons en détail dans les prochains paragraphes. Évidemment, nous ne pouvons pas dès à présent attribuer ces modifications à un changement de coordinence autour de Ti^{3+} mais pour tenir compte de cette possibilité, nous allons séparer notre étude en deux cas. Le premier cas correspondra à des doses inférieures au giga-gray et le deuxième à des doses supérieures au giga-gray.

4.2.1 Premier cas : dose inférieure à 1×10^9 Gy

La figure 4.3 présente les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans les trois échantillons de verre ds 8, ds 11 et ds 14 irradiés à $3,2 \times 10^6$ Gy dont le rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ varie entre 20 et 80. Le spectre du premier échantillon, ds 8, est caractérisé par une composante d'intensité positive à $g = 1,935 \pm 0,003$ et une large composante négative centrée vers $g \simeq 1,855$. En passant de ds 8 à ds 11 puis ds 14, le rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ augmente jusqu'à devenir égal à 80. Sur les spectres RPE correspondants, l'intensité de la composante à $g = 1,935 \pm 0,003$ diminue alors et une nouvelle raie apparaît. Celle-ci est centrée à $g = 1,963 \pm 0,003$ et est accompagnée par la présence d'un épaulement d'intensité négative vers $g = 1,935 \pm 0,003$.

Nous concluons de ces observations qu'il existe au moins deux spectres RPE élémentaires correspondants à deux sites différents des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . La proportion de chacun de ces sites dépend du rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ de l'échantillon considéré. En nous basant sur les spectres RPE présentés ici, nous pouvons donner les principales caractéristiques de ces spectres élémentaires :

Le premier spectre élémentaire est celui qui apparaît à bas champ magnétique sur le spectre RPE de l'échantillon ds 14 irradié β . Il est caractérisé par des composantes fines dont la largeur à mi-hauteur vaut environ 25 Gauss. La présence d'une composante très intense à $g = 1,963 \pm 0,003$ et d'un épaulement négatif d'intensité plus faible à $g = 1,935 \pm 0,003$ nous permet d'envisager un site de symétrie axiale

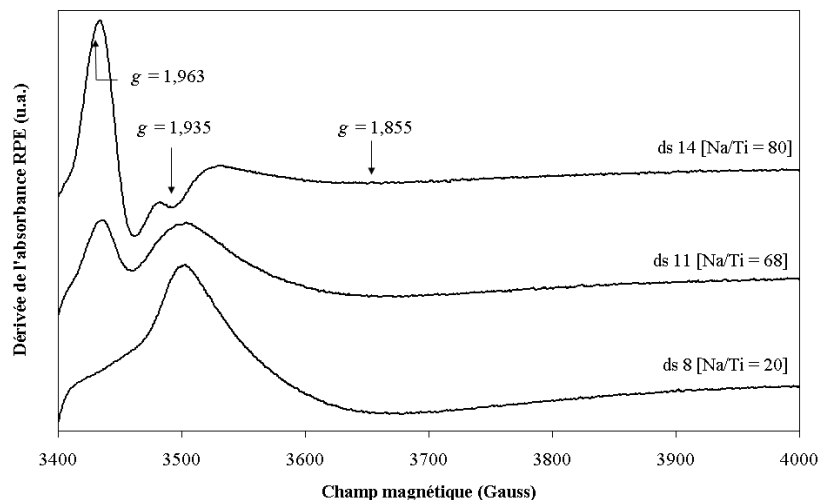


FIGURE 4.3 – Spectre RPE des ions Ti^{3+} dans différents verres silicatés irradiés à $3,2 \times 10^6$ Gy.

avec $g_{\perp} \simeq 1,963$ et $g_{//} = 1,935$. Puisque nous n'observons la présence de ce spectre élémentaire que dans les spectres RPE des échantillons ds 11 et ds 14 irradiés alors nous en déduisons que le site RPE correspondant à ce spectre RPE élémentaire ne peut se former que lorsque le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ de l'échantillon est supérieur ou égal à 68. Dans la suite de ce document, nous appellerons s_I le spectre RPE associé à ce site de Ti^{3+} et indifféremment, nous appellerons s_I le site de Ti^{3+} engendrant le spectre RPE s_I .

Le second spectre élémentaire correspondrait à priori au spectre de l'échantillon de verre ds 8 irradié β à des doses comprises entre $3,24 \times 10^6$ Gy et $5,53 \times 10^8$ Gy. Cependant, nous allons montrer dans la suite que le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans ds 8 est en réalité la somme de deux spectres RPE élémentaires correspondant à deux sites distincts du Ti^{3+} . Nous donnerons au paragraphe 4.3 les valeurs de g et les largeurs de raies de ces deux spectres RPE élémentaires. Pour l'instant, nous pouvons simplement remarquer que les sites engendrant ces spectres RPE élémentaires semblent présent quelque soit la valeur du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$.

4.2.2 Deuxième cas : dose supérieure à 1×10^9 Gy

La figure suivante montre le spectre RPE de Ti^{3+} dans les verres ds 8, ds 11 et ds 14 irradiés à une dose supérieure au giga-gray, $1,68 \times 10^9$ Gy. Comme indiqué précédemment, les échantillons ds 9, ds 10, ds 12 et ds 13 irradiés présentent, à un facteur d'échelle près, des spectres RPE similaires à ceux de l'échantillon ds 8 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy. Le spectre RPE des Ti^{3+} formés dans le verre ds 11 irradié est lui très proche des spectres RPE des Ti^{3+} formés dans les échantillons de la première famille. Il ne leur

est toutefois pas superposable et il est donc présenté sur la figure 4.4. Enfin, le spectre RPE des Ti^{3+} formés dans l'échantillon ds 14 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy, présenté lui aussi sur la figure 4.4, est vraiment différent.

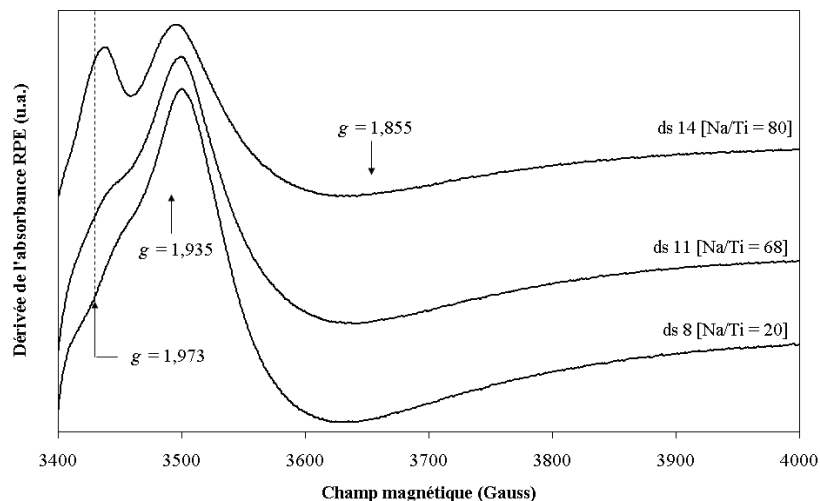


FIGURE 4.4 – Spectre RPE de l'ion Ti^{3+} dans différents verres silicatés irradiés à $1,68 \times 10^9$ Gy.

Si nous regardons plus précisément la figure 4.4, nous retrouvons sur le spectre RPE de l'échantillon ds 8 irradié la composante à $g = 1,935 \pm 0,003$ ainsi qu'une composante beaucoup plus large d'intensité négative vers $g = 1,855 \pm 0,003$. Lorsque le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ augmente et donc que l'on passe de ds 11 à ds 14, nous voyons qu'une nouvelle composante d'intensité positive située à $g = 1,973 \pm 0,003$ apparaît. Globalement, les différences existant entre les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les échantillons ds 8, ds 11 et ds 14 confirment l'existence de plusieurs sites de Ti^{3+} que nous avons déjà évoquée au paragraphe précédent. La raie à $g = 1,973 \pm 0,003$ peut être interprétée comme la présence d'ions Ti^{3+} dans le site s_I . Nous verrons en revanche au paragraphe 5.3 que l'évolution des spectres RPE peut ici principalement s'expliquer par la variation des populations de Ti^{3+} dans les différents sites présents au sein des échantillons.

4.3 Influence de la dose

Nous allons ici observer l'évolution du spectre RPE de chaque échantillon lorsque la dose absorbée varie. Comme nous avons vu que la forme du spectre RPE dépendait de la valeur du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$, nous distinguerons ici trois cas correspondant aux trois familles de spectres que nous avons définies.

4.3.1 Premier cas : $10 \leq \frac{[Na]}{[Ti]} \leq 40$ (ds 8, 9, 10, 12, 13)

La figure 4.5 montre l'évolution du spectre RPE de l'échantillon ds 8 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$), lorsque l'échantillon n'est pas irradié et lorsque l'échantillon est irradié à des doses variant de $3,37 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy. Nous voyons tout d'abord que le spectre de l'échantillon non irradié ne présente aucune raie visible. Nous en concluons donc que l'échantillon ds 8 ne contient pas d'ions Ti^{3+} avant irradiation ou une quantité trop faible pour être observée en RPE. Après irradiation, nous retrouvons le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation. Lorsque l'intensité de la dose intégrée par l'échantillon augmente, nous observons une augmentation de l'intensité de la composante à $g = 1,935 \pm 0,003$ et l'apparition d'un épaulement vers $g \simeq 1,963$. Le minimum du spectre RPE du Ti^{3+} , initialement situé à $g = 1,846 \pm 0,003$ se déplace vers les plus hautes valeurs de g , jusqu'à $g = 1,871 \pm 0,003$. Les spectres RPE des échantillons irradiés à la plus faible ($3,37 \times 10^5$ Gy) et à la plus forte dose ($1,68 \times 10^9$ Gy) n'étant pas superposables, nous pouvons faire deux hypothèses. Premièrement, nous pouvons supposer qu'il existe au moins deux sites différents du Ti^{3+} dans cet échantillon. Si tel est le cas, les ions Ti^{3+} présents dans chacun de ces sites engendreront au moins deux spectres RPE élémentaires dont les intensités respectives dépendront de la quantité d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans chacun de ces sites. La somme de ces spectres RPE élémentaires donne le spectre RPE total de l'échantillon ds 8. La variation de la proportion d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans chacun des sites de Ti^{3+} entraîne alors une variation de l'intensité des spectres RPE élémentaires et donc un changement de forme du spectre RPE total du Ti^{3+} dans l'échantillon ds 8 irradié. La deuxième hypothèse que nous pouvons émettre est la suivante : les ions Ti^{3+} n'existent dans l'échantillon de verre ds 8 irradié que dans un unique site et l'irradiation induit une modification de ce site qui se traduit par une modification de la valeur des paramètres de l'hamiltonien RPE et donc par une modification du spectre RPE enregistré. Grâce à la simulation, nous verrons dans les prochains chapitres que seule la première hypothèse est valide. En effet, nous montrerons que le spectre RPE du Ti^{3+} dans ds 8 irradié est en réalité la somme de deux spectres RPE élémentaires distincts et non le résultat d'une modification d'un unique spectre RPE.

Pour l'instant, en observant l'évolution des spectres RPE, nous pouvons d'ores et déjà préciser quelques unes des caractéristiques des spectres RPE élémentaires du Ti^{3+} . Ainsi, sur la figure 4.5, nous voyons qu'à faible dose, le spectre ne comporte que le pic B à $g \simeq 1,935$ et le minimum C vers $g \simeq 1,846$. Puisqu'il n'y a pas à cette plus faible dose l'épaulement A que l'on observe à plus forte dose, alors on peut supposer que le spectre de ds 8 irradié à $3,77 \times 10^5$ Gy correspond majoritairement à un spectre RPE élémentaire d'un site unique du Ti^{3+} dans un verre silicaté irradié. Dans la littérature, H. Böhm et G. Bayer ont obtenu un spectre RPE de Ti^{3+} semblable centré à $g = 1,881 \pm 0,003$ en étudiant les ions

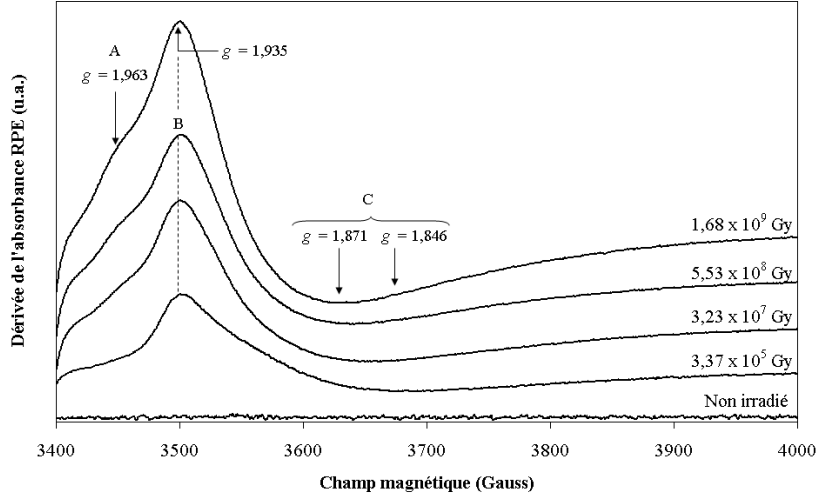


FIGURE 4.5 – Spectre RPE du verre ds 8 ($\frac{NBO}{T} = 0,5$; $\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$) irradié β lorsque la dose varie de $3,37 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy.

$[V]Ti^{3+}$ dans un cristal de La_2TiO_5 [7]. Un autre spectre de forme similaire mais dont les valeurs de g sont plus élevées est rapporté par ces auteurs pour les ions $[VI]Ti^{3+}$ formés dans un cristal de $MgTiO_3$ [7]. Au final, l'un des deux sites RPE du Ti^{3+} composant le spectre RPE du Ti^{3+} formé sous irradiation dans ds 8 est donc caractérisé par une très large composante négative vers $g \simeq 1,846$ et une composante positive plus fine vers $g \simeq 1,935$. Nous appellerons ce site le site s_{III} .

Lorsque la dose intégrée par le verre augmente, nous voyons sur les spectres RPE l'apparition de l'épaule A ainsi qu'un déplacement du minimum C vers les plus hautes valeurs de g . On peut attribuer ces modifications à une augmentation de l'intensité relative du deuxième spectre RPE élémentaire du Ti^{3+} composant le spectre de ds 8 irradié. Dans ce cas, nous pouvons dire que ce deuxième spectre élémentaire comportera un maximum vers $g \simeq 1,963$ et un minimum vers $g \simeq 1,871$. Dans la suite de ce manuscrit, nous appellerons ce spectre élémentaire et le site associé s_{II} .

Globalement, les spectres RPE associés aux sites s_{II} et s_{III} se caractérisent par leur très large composante g_x et des composantes g_y et g_z plus fines. Nous reviendrons sur la signification de ces largeurs dans les prochains paragraphes.

4.3.2 Deuxième cas : $\frac{[Na]}{[Ti]} = 68$ (ds 11)

La figure 4.6 montre l'évolution du spectre RPE de l'échantillon ds 11 non irradié puis lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente de $3,37 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy. Comme précédemment nous concluons d'abord que le verre ds 11 ne contient pas d'ions Ti^{3+} avant irradiation. Ensuite, nous voyons

que lorsque la dose augmente, la composante du spectre RPE située en $g = 1,935 \pm 0,003$ augmente et que le minimum du signal, initialement situé en $g = 1,855 \pm 0,003$, est déplacé vers les plus hautes valeurs de g , jusqu'à $g = 1,868 \pm 0,003$. La composante en $g = 1,973 \pm 0,003$ reste observable jusqu'à $5,53 \times 10^8$ Gy et ne disparaît que lorsque la dose atteint $1,68 \times 10^9$ Gy.

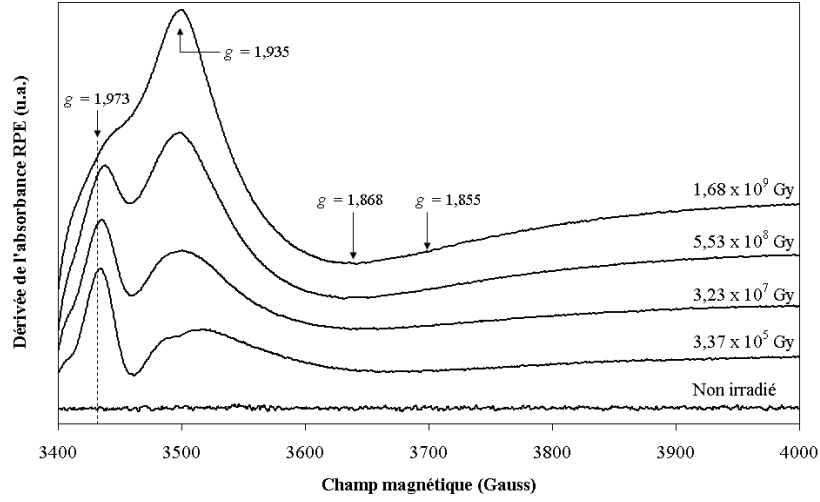


FIGURE 4.6 – Spectre RPE du verre ds 11 ($\frac{NBO}{T} = 1$; $\frac{[Na]}{[Ti]} = 68$) irradié β à des doses variant de $3,37 \times 10^5$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy.

En nous appuyant sur nos précédentes observations, nous concluons que initialement, le spectre RPE des Ti^{3+} formés sous irradiation dans ds 11 est la somme des spectres RPE élémentaires s_I , s_{II} et s_{III} . L'augmentation de l'intensité du pic à $g = 1,935 \pm 0,003$ nous laisse supposer que, lorsque la dose augmente, l'intensité du spectre RPE du site s_{III} augmente. Comme dans le cas du verre irradié ds 8, le déplacement du minimum du spectre traduit l'augmentation de l'intensité du spectre lié au site s_{II} . En revanche, contrairement à ce même échantillon, on observe ici pour la plus forte dose un très important changement de forme du spectre caractérisé par une augmentation de la composante à $g = 1,935 \pm 0,003$ et une réduction de l'intensité de la composante à $g = 1,973 \pm 0,003$. Pour expliquer cela, soulignons d'abord les similitudes entre le spectre RPE de l'échantillon ds 8 aux différentes doses (figure 4.5) et celui de ds 11 irradié à la plus forte dose, $1,68 \times 10^9$ Gy (figure 4.6). Ensuite, nous savons que le verre ds 11 est caractérisé par un rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ égal à 68, c'est à dire bien plus élevé que celui de du verre ds 8 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$). La présence d'une plus grande quantité d'alcalins dans ds 11 autorise une plus grande variabilité de l'environnement du Ti^{3+} . Si s_I , s_{II} et s_{III} correspondent à des coordinences différentes du Ti^{3+} , on peut supposer que la forte proportion d'alcalins autorise de plus fortes modifications de la coordinence de Ti^{3+} en fonction de la dose intégrée. Grâce à la simulation, nous suivrons l'évolution des

proportions de Ti^{3+} dans chacun des sites s_I , s_{II} et s_{III} pour déterminer l'existence d'une éventuelle transformation de Ti^{3+} d'un site à l'autre. Enfin, la disparition de la composante en $g = 1,973 \pm 0,003$ indique une différence de stabilité sous irradiation des différents sites.

4.3.3 Troisième cas : $\frac{[Na]}{[Ti]} = 80$ (ds 14)

La figure 4.7 présente le spectre RPE de l'échantillon de verre ds 14 non irradié et irradié aux β à des doses comprises entre $3,37 \times 10^5$ et $1,68 \times 10^9$ Gy. Nous concluons qu'avant irradiation l'échantillon ds 14 ne contient pas d'ions Ti^{3+} . Grâce à nos précédentes observations, nous concluons ensuite que les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans l'échantillon ds 14 sont la somme des spectres RPE élémentaires s_I , s_{II} et s_{III} évoqués précédemment. On observe alors sur cette figure que l'intensité de la composante s_I augmente avec la dose intégrée dans cet échantillon de verre silicaté jusqu'à $3,23 \times 10^7$ Gy. Puis, on observe une augmentation de l'intensité de la composante à $g = 1,935 \pm 0,003$ attribuée précédemment à du Ti^{3+} dans le site s_{II} . Comme dans le cas du verre ds 11, soulignons les très importants changements de forme du signal lorsque la dose varie. Le nombre d'alcalins disponibles dans le verre ds 14 est encore supérieur pour cette composition et les possibilités pour Ti^{3+} de modifier son environnement à forte dose sont donc encore supérieures. Nous pouvons donc supposer que la variation du spectre RPE dans le verre ds 14 irradié est lié à l'existence sous irradiation d'un changement de site et peut être de coordinence du Ti^{3+} .

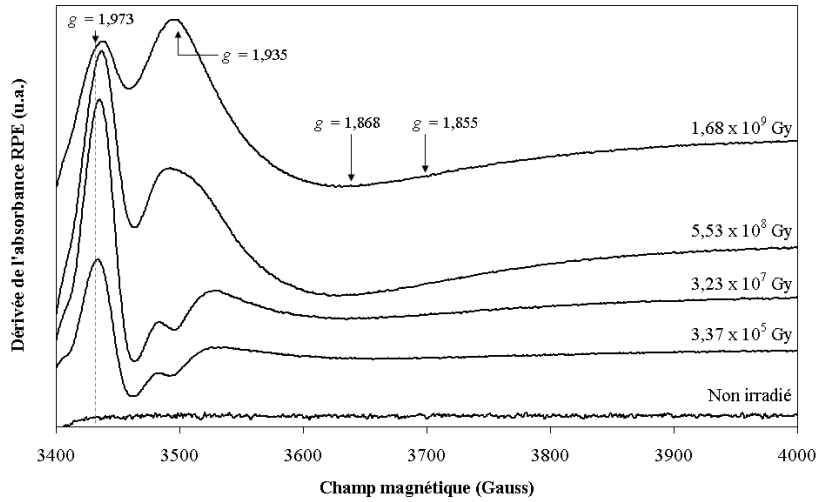


FIGURE 4.7 – Spectre RPE de ds 14 ($\frac{NBO}{T} = 1,3$; $\frac{[Na]}{[Ti]} = 80$) irradié β lorsque la dose varie de $3,37 \times 10^5$ Gy à $1,6 \times 10^9$ Gy.

Pour terminer, nous pouvons faire une remarque sur la stabilité des sites s_{II} et s_{III} sous irradiation. Si

on regarde l'évolution des spectres RPE de l'échantillon ds 8 sous irradiation (figure 4.5), nous pouvons remarquer qu'il existe des modifications du spectre RPE mais que ces modifications restent somme toute assez faibles. Cela est particulièrement vrai si on les compare avec les modifications observées sur les spectres de ds 14 (figure 4.7). Puisque les spectres RPE des sites s_{II} et s_{III} sont visibles à toutes les doses, alors on peut donc dire que les sites s_{II} et s_{III} du Ti^{3+} sont stables dans ds 8 sous irradiation. En revanche, les sites s_I , s_{II} et s_{III} semblent instables dans ds 14 en fonction de la dose intégrée. Pour expliquer cette différence de stabilité entre ds 8 et ds 14, nous pouvons remonter à la composition chimique. Tout d'abord, l'échantillon ds 8 est caractérisé par un faible $\frac{[Na]}{[Ti]}$, c'est à dire par une faible proportion d'alcalins. Ce faible nombre d'alcalins limite les possibilités de compensation de charge ou de migration sous irradiation. Par conséquent, cela limite aussi les possibilités de modification de l'environnement des ions sous irradiation. Au contraire, ds 14 est caractérisé par un fort $\frac{[Na]}{[Ti]}$, donc par une plus forte proportion d'alcalins et donc par de plus grandes possibilités de modification de l'environnement sous irradiation. C'est cette différence entre les proportions d'alcalins qui explique les différences d'évolution des spectres RPE entre la plus faible et la plus forte dose.

En résumé, nous avons jusqu'à présent observé l'influence de la dose intégrée par les échantillons sur les processus de création du Ti^{3+} dans les verres silicatés $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradiés aux β . Nous avons vu que les spectres RPE que nous avons enregistrés étaient la somme de trois spectres RPE élémentaires engendrés par trois sites différents de l'ions Ti^{3+} . Nous allons maintenant poursuivre avec l'étude de l'influence de la nature de l'irradiation ionisante sur les processus de réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} dans les verres silicatés.

4.3.4 Influence de la nature de l'irradiation

La figure 4.8 présente les spectres RPE de plusieurs échantillons de verre silicaté dopé titane irradiés aux γ à 1×10^6 Gy et aux β à $3,24 \times 10^6$ Gy. Nous allons maintenant les décrire et montrer en quoi la nature de l'irradiation influence le spectre RPE et l'environnement de Ti^{3+} .

Considérons tout d'abord les spectres RPE des échantillons ds 8 irradié avec des β ou γ . Nous voyons que ces deux spectres sont similaires aussi bien forme qu'en intensité. On peut simplement noter une très légère variation de la position du maximum et du minimum du signal, cette variation étant ici attribuée à l'existence de légères différences entre les composantes élémentaires du spectre. Plus précisément, ces différences peuvent résider soit dans la population de Ti^{3+} dans chacun des sites associés aux différents spectres élémentaires, soit dans des caractéristiques des spectres élémentaires telles que la largeur. Les spectres RPE du Ti^{3+} dans les verres ds 10 et ds 12 sont superposables aux spectres de ds 8.

Au contraire, nous voyons clairement que les spectres des échantillons ds 11, ds 13 et ds 14 irradiés aux β et aux γ sont différents, aussi bien en forme qu'en intensité. En particulier, bien que les échantillons aient été irradiés à des doses très similaires en β et γ , les spectres de ds 11, ds 13 et ds 14 irradiés γ sont beaucoup plus intenses que leurs équivalents β . Pour des questions de lisibilité nous avons d'ailleurs diminué l'intensité de certains spectres γ en les multipliant par un facteur indiqué entre parenthèses sur la figure. Après diminution, l'intensité finale montrée sur la figure peut ne représenter plus que 20 % de l'intensité initiale comme par exemple dans le cas de 14. Si nous observons plus précisément les spectres RPE des échantillons irradiés γ , nous voyons que dans les trois cas, le spectre est dominé par un pic très intense situé vers $g \simeq 1,947$. Le minimum du spectre semble plus dépendant de la composition chimique et passe de $g \simeq 1,909$ pour ds 14 à $g \simeq 1,891$ pour ds 13. Enfin, les spectres RPE du verre ds 11 irradié se démarque par la présence d'un faible pic supplémentaire à $g \simeq 1,975$. Ce pic correspond à priori à la raie que l'on observait sur le spectre RPE du même verre irradié avec des β .

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié par RPE des verres, silicatés ou non, dopés au titane et irradiés γ . Ainsi, Y. Kim et P. Bray [8] ont travaillé sur des verres $K_2O - TiO_2$ irradiés γ . Les spectres RPE qu'ils obtiennent peuvent être décomposé en deux spectres élémentaires, appelés par les auteurs "*sharp spectrum*" (*spectre fin*) et "*broad spectrum*" (*spectre large*). Le spectre RPE large de Ti^{3+} dans ces verres est caractérisé par $g_{//} = 1,89$ et $g_{\perp} = 1,975$. Sa forme est très proche de celle que nous voyons apparaître sous irradiation γ dans nos échantillons. En se basant sur les valeurs de g ainsi que sur l'évolution de l'intensité du spectre en fonction du rapport $\frac{[K_2O]}{[TiO_2]}$, Y. Kim et P. Bray attribuent ce spectre élémentaire à un $[^VI]Ti^{3+}$ avec deux oxygènes non-pontants. Toutefois, nous ne pouvons malheureusement pas faire de lien direct entre ces travaux et les nôtres pour deux raisons. Premièrement, Y. Kim et P. Bray ne considèrent que deux coordinences possibles de Ti^{4+} : $[^IV]Ti^{4+}$ et $[^VI]Ti^{4+}$. Il ne considèrent pas la possibilité d'un $[^V]Ti^{4+}$ alors que, comme nous l'avons montré au paragraphe 3.1, il s'agit souvent de la coordinence dominante des ions Ti^{4+} dans les verres d'oxyde. Deuxièmement, Y. Kim et P. Bray montrent que l'intensité du spectre RPE large du Ti^{3+} qu'ils observent diminue lorsque le rapport $\frac{[K_2O]}{[TiO_2]}$ augmente [8]. Dans notre cas, nous observons au contraire le comportement inverse en fonction de l'augmentation du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Cela résulte probablement de la taille des ions modificateurs : dans le cas présent, le rayon ionique des ions K^+ est supérieur au rayon ionique des ions Na^+ . Malgré tout, nous ne pouvons faire de lien direct entre les travaux de Y. Kim et P. Bray et nos travaux. Mais il reste toutefois intéressant de noter que les spectres obtenus ont des formes similaires.

Dans une autre étude plus récente, M. Mazùr *et al.* ont publié le spectre RPE d'un verre $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradié γ [9]. La forme du spectre RPE, situé à $g \simeq 1.93-1.94$ et attribué à un $[^VI]Ti^{3+}$, ne

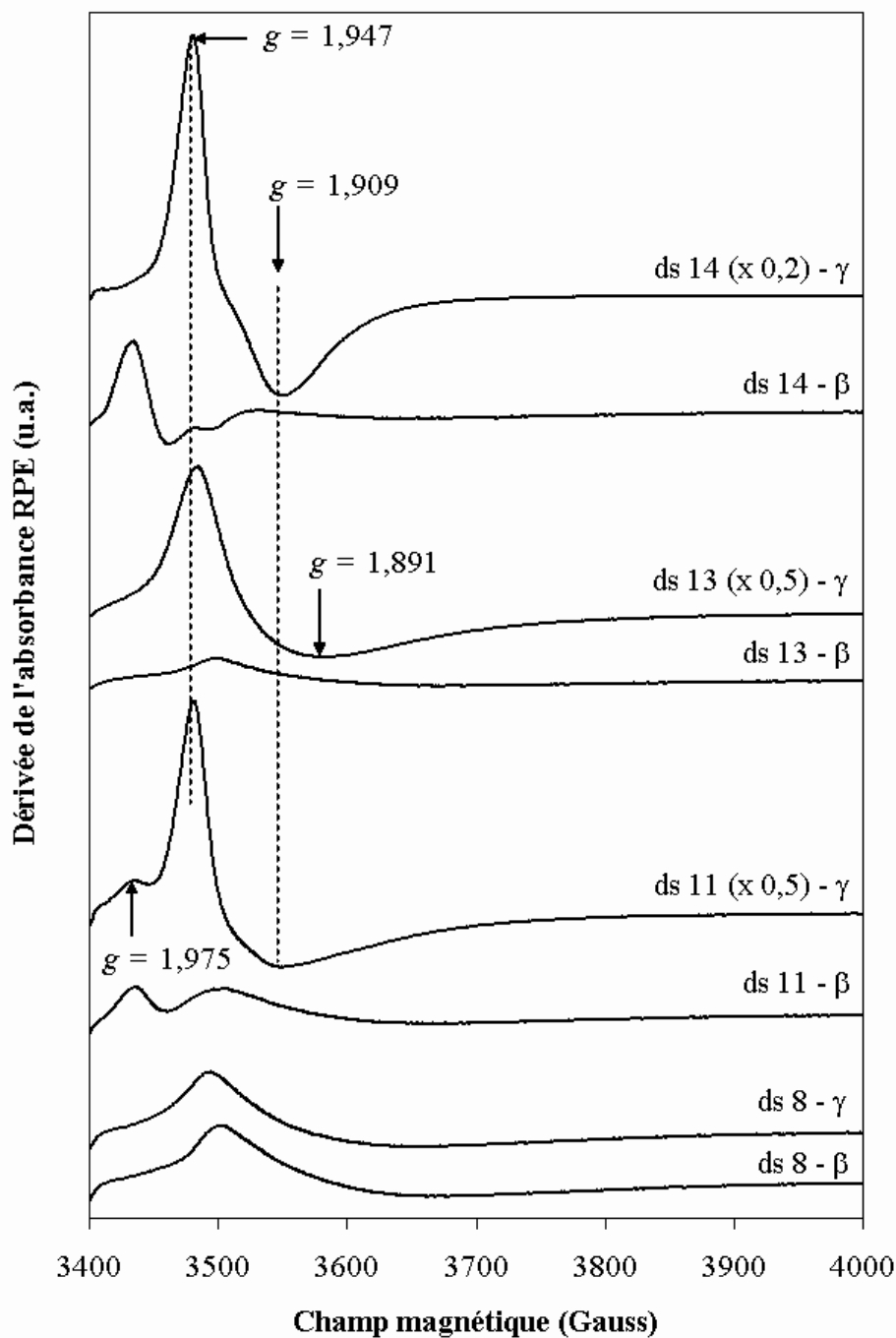


FIGURE 4.8 – Spectre RPE de ds 8 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$; $\frac{NBO}{T} = 0,5$); ds 11 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 68$; $\frac{NBO}{T} = 1$); ds 13 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 16$; $\frac{NBO}{T} = 1,3$) et ds 14 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 80$; $\frac{NBO}{T} = 1,3$) irradiés β à $3,24 \times 10^6$ Gy ou γ à 1×10^6 Gy. Pour des raisons de lisibilité du graphique, l'intensité de certains spectres a été multipliée par un facteur donné entre parenthèses sur la figure. Enfin, les spectres de ds 9 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 10$; $\frac{NBO}{T} = 0,5$) et ds 12 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$; $\frac{NBO}{T} = 1,1$) n'ont pas été représentés car ils sont superposables aux spectres de ds 8. Les spectres de ds 10 et db 2 ne sont pas représentés car ils ont été enregistrés dans des conditions différentes.

correspond pas à la forme des spectres que nous obtenons. En revanche, ils confirment que, comme nous l'observons ici, la forme des raies dépendent principalement de la nature et de la quantité d'alcalins.

Ces quelques travaux montrent qu'en nous appuyant simplement sur la littérature, il nous est difficile de conclure sur l'environnement des Ti^{3+} formés sous irradiation γ ; cela mériterait une étude plus approfondie. De même, expliquer l'origine des différences entre les spectres RPE d'échantillons irradiés β et γ à des doses similaires nécessiterait aussi une étude à elle seule. Ce n'est pas ici notre propos et tout au plus pouvons nous proposer quelques hypothèses. En particulier, notre première hypothèse sera d'attribuer l'origine de ces différences à la différence de débit de dose existant entre l'irradiation β et l'irradiation γ . En effet, les irradiations γ et β induisent les mêmes processus d'excitation électronique dans le verre. On devrait donc normalement observer pour tous les échantillons des spectres RPE équivalents lorsque l'échantillon est irradié aux β ou aux γ . C'est par exemple effectivement le cas pour le verre ds 8 irradié aux β et aux γ (cf. figure 4.8). En revanche, les différences entre spectres RPE des autres échantillons traduisent évidemment l'existence de sites différents du Ti^{3+} lorsque les échantillons sont irradiés β ou γ . Sachant que le débit d'irradiation γ est de l'ordre de quelques Gy/s alors que le débit d'irradiation β est lui de l'ordre de 10^3 - 10^4 Gy/s, nous pouvons imaginer que pour un même échantillon les irradiations β et γ produiront initialement des ions Ti^{3+} dans un environnement semblable mais qu'en raison de la différence de débit, ces Ti^{3+} n'auront pas les mêmes possibilités d'évolution. Par exemple, sous irradiation γ on peut imaginer la création d'une espèce ${}^\gamma\text{Ti}^{3+}$. Comme le débit est faible cette espèce aura le temps de se stabiliser dans la matrice. En revanche, en raison du débit beaucoup plus élevé, un ${}^\beta\text{Ti}^{3+}$ produit par l'irradiation β et au départ similaire à un ${}^\gamma\text{Ti}^{3+}$ n'aura pas de le temps de se stabiliser avant que la perte d'énergie d'un nouvel électron modifie à nouveau le ${}^\beta\text{Ti}^{3+}$ ou son environnement. En raison de la différence de débit de dose, les chemins réactionnels¹ seront différents en β et en γ et les espèces produites au final seront donc différentes. Nous pouvons d'ailleurs observer que l'intensité du spectre de Ti^{3+} produit sous irradiation γ augmente en fonction du rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$. Plus le rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ est élevé, plus l'intensité du spectre RPE γ correspondant est élevée. Suivant notre hypothèse, on peut donc imaginer que la présence d'un plus grand nombre d'alcalins offre des facilités supplémentaires pour stabiliser les ${}^\gamma\text{Ti}^{3+}$ produits sous irradiation γ .

Quoi qu'il en soit, soulignons bien qu'il ne s'agit ici que d'hypothèses et qu'une étude beaucoup plus complète serait nécessaire pour déterminer les chemins réactionnels et les éventuelles différences de processus existant entre les irradiations β et γ . Ici nous pouvons uniquement conclure que la différence de nature d'irradiation engendre des différences de sites de Ti^{3+} .

1. C'est à dire les différentes étapes du processus de réduction d'un Ti^{4+} en Ti^{3+} .

4.4 Influence de l'âge

Afin d'évaluer la stabilité au cours du temps des différents sites de l'ion Ti^{3+} dans les verres silicatés, nous avons ré-enregistré les spectres RPE de nos différents échantillons 165 jours après avoir enregistré les premiers spectres. Au cours de ces 165 jours, l'état de surface des échantillons a évolué et cette évolution est présentée en détails dans l'annexe C. Soulignons simplement que la surface des échantillons ayant le $\frac{NBO}{T}$ le plus élevé a blanchi. Dans les prochains paragraphes, nous allons étudier les évolutions des spectres RPE des échantillons avant et après vieillissement et nous montrerons que ces évolutions dépendent du rapport $\frac{NBO}{T}$ de l'échantillon.

4.4.1 Premier cas : $\frac{NBO}{T}$ faible

La figure 4.9 présente les spectres RPE initiaux et ré-enregistrés de ds 8 irradié à différentes doses. En les observant, nous voyons qu'il n'y a aucun changement de forme significatif. En revanche, nous pouvons noter une diminution de l'intensité pic-à-pic du spectre, en particulier dans le cas de l'échantillon irradié à la plus forte dose. Celle-ci correspond à une diminution de 25% en moyenne du nombre de spins participant au spectre RPE. Nous allons présenter les résultats obtenus dans le cas d'un $\frac{NBO}{T}$ plus élevé avant de proposer une interprétation de cette observation.

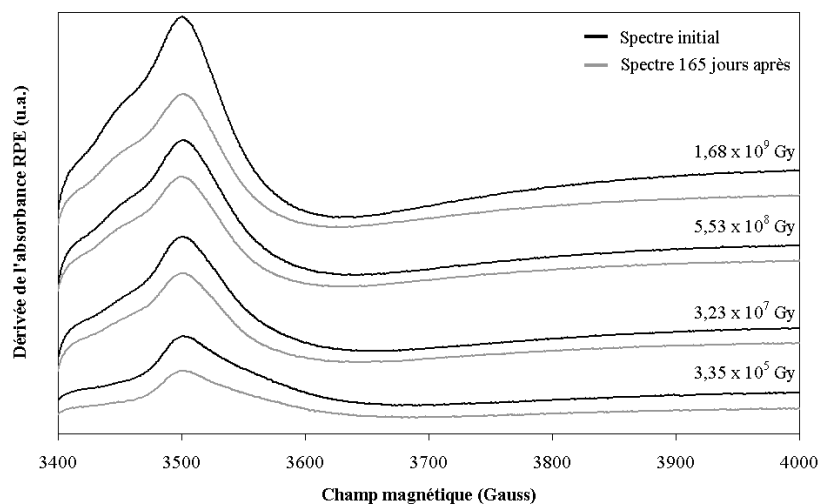


FIGURE 4.9 – Spectres RPE de ds 8 ($\frac{NBO}{T} = 0,5$; $\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$) irradiés de $3,35 \times 10^5$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy quelques jours et 165 jours après l'irradiation.

4.4.2 Deuxième cas : $\frac{NBO}{T}$ élevé

La figure 4.10 présente à gauche les spectres RPE de ds 11 irradié et à droite les spectres RPE de ds 14 irradié. Dans les deux cas, les figures montrent les spectres RPE enregistrés juste après la fin de l'irradiation et 165 jours plus tard. Nous voyons immédiatement que dans les deux cas les spectres RPE sont différents aussi bien en forme qu'en intensité. La principale modification concerne la disparition du pic à bas champ, vers $g = 1,973 \pm 0,003$. Concernant l'intensité, nous observons dans tous les cas une diminution de l'intensité du spectre RPE. Enfin, le spectre du verre ds 11 irradié à la plus forte dose, $1,68 \times 10^9$ Gy ne change pratiquement pas de forme. Seule son intensité diminue légèrement et en cela, on retrouve le comportement de ds 8 présenté juste avant. Pour expliquer ces observations ainsi que celles obtenues dans le cas de ds 8 irradié, nous allons présenter les processus de corrosion d'un verre en présence d'eau.

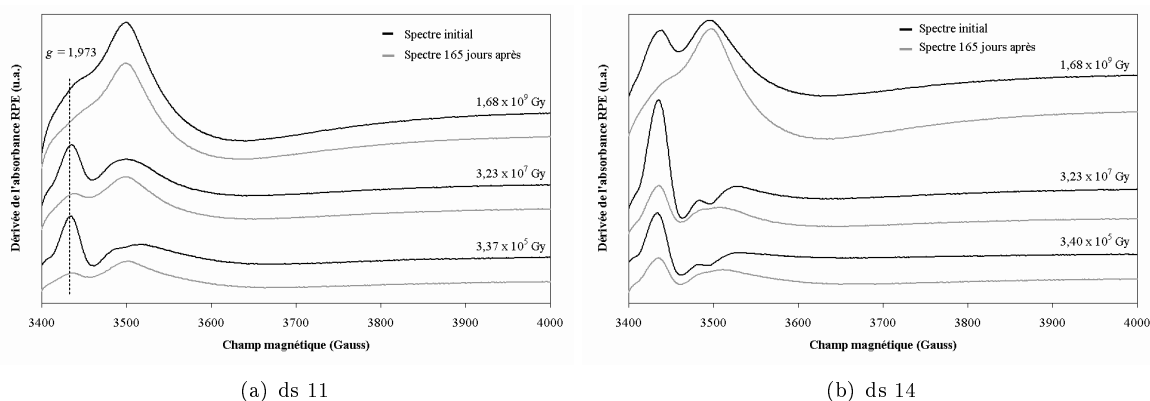


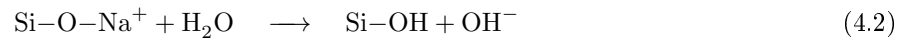
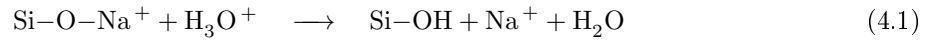
FIGURE 4.10 – Spectres RPE des échantillons ds 11 et ds 14 irradiés de $3,37 \times 10^5$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy quelques jours et 165 jours après l'irradiation.

4.4.3 Processus de corrosion d'un verre en présence d'eau

Dans la littérature il apparaît que les réactions chimiques impliquées dans la corrosion des verres en présence d'eau ont été étudiées et identifiées depuis longtemps. Plus précisément, trois classes de réaction peuvent se produire entre le verre et l'eau [10,11] : (1) l'hydratation, dans laquelle les molécules d'eau entrent intactes dans la matrice, (2) l'hydrolyse, dans laquelle l'eau réagit avec les liaisons métal-oxygène pour former des groupements hydroxyles et (3) les processus d'échange ioniques dans lesquels les cations tels que le sodium sont remplacés par des protons ou d'autres cations. Ces trois types de réactions peuvent se produire simultanément et être en concurrence [11]. Dans une revue bibliographique générale, B. Bunker [11] montre que le nombre d'oxygènes non pontants dans la matrice joue un rôle

prépondérant dans les mécanismes de lyxiviation du réseau vitreux. En effet, la présence d'oxygènes non pontants entraîne la diminution du nombre de liaisons entre les tétraèdres de silicium et le reste du réseau vitreux. Ces tétraèdres de silicium comportant des oxygènes non pontants seront donc plus faiblement liés au reste du réseau et donc plus aptes à se réarranger pour réagir avec les molécules d'eau [11]. Cette capacité de réarrangement facilitera les mécanismes d'hydrolyse. Le degré de corrosion du verre dépendra donc de la concentration en modificateur. Cela explique que ds 14, dont le $\frac{NBO}{T}$ vaut 1,3, soit plus sensible à la corrosion que ds 8 dont le $\frac{NBO}{T}$ vaut 0,5. Ensuite, nous allons montrer que le processus d'échange ionique ainsi que les notions de force de liaison peuvent expliquer l'origine de l'instabilité du site s_I du Ti^{3+} .

Le processus d'échange ionique est un processus existant lors de la corrosion sous eau des verres et consistant en l'échange, au sein de la matrice, d'un ion sodium Na^+ avec un proton H^+ issu des molécules d'eau. Les réactions généralement associées à ce processus sont [11] :



Or nous avons vu au paragraphe 3.1 que le titane entrait dans le réseau vitreux principalement en tant que formateur de réseau. Dans les réactions précédentes, nous pouvons donc remplacer les atomes de Si par des atomes de titane Ti et l'échange ionique durant la corrosion entraînera donc le départ d'un ion Na^+ de l'environnement du titane. Le problème est que le remplacement de cet ion Na^+ par un ion H^+ va entraîner une diminution de la force de liaison. En effet, nous avons vu au paragraphe 3.1.1 que, au sens de Brese et O'Keeffe [12], la force d'une liaison ionique est déterminée par :

$$s = e^{\frac{R_0 - R}{0.37}}$$

D'après les tables, nous avons pour une liaison oxygène - sodium $R_0 = 1,8 \text{ \AA}$ et pour une liaison oxygène - hydrogène $R_0 = 0,599 \text{ \AA}$. F. Farges a montré par EXAFS que la distance oxygène - sodium était de l'ordre de 2,4 - 2,6 \AA [13]. Si nous supposons cette longueur identique pour les liaisons oxygène - sodium et oxygène - proton alors nous obtenons les forces de liaisons suivantes :

$$s_{O-Na} = 0,115 \text{ v.u.}$$

$$s_{O-H^+} = 0,004 \text{ v.u.}$$

La force s d'une liaison oxygène - hydrogène est donc bien plus faible que la force d'une liaison oxygène - sodium. Or d'après Pauling [14], la somme des forces des liaisons auxquelles participent cet ion doit être égale à la charge de cet ion. Le remplacement d'un sodium par un hydrogène va entraîner la diminution de la force de liaison totale. Par conséquent, la charge de l'ion oxygène ne sera plus totalement compensée. On peut alors supposer que cette diminution soit suffisante pour obliger un changement d'état d'oxydation depuis Ti^{3+} vers Ti^{4+} ou une réorganisation de l'environnement de Ti^{3+} . L'échange ionique expliquerait les modifications au cours du temps des spectres RPE.

Remarquons qu'un autre mécanisme possible pour compenser la perte de force de liaison aurait été de diminuer la longueur de liaison R dans la relation de Brese et O'Keeffe mais dans ce cas, il n'y aurait aucun processus de changement de charge ou de coordinence du Ti^{3+} et ne permet donc pas d'expliquer la disparition du site s_I du spectre RPE lors du vieillissement. Nous ne pouvons donc pas retenir cette hypothèse. Enfin, un dernier élément vient confirmer l'hypothèse d'un lien entre la migration du sodium et la disparition du site s_I . Il s'agit de la similitude entre le spectre RPE de ds 11 irradié à la plus forte dose et le spectre de ds 14 également irradié à la plus forte dose mais après vieillissement. En effet, nous avons déjà signalé au paragraphe 4.2 que les variations du spectre RPE de ds 11 entre $5,53 \times 10^8$ Gy et $1,68 \times 10^9$ Gy pouvaient être liées à la migration des ions sodium observée lorsqu'on irradie aux plus fortes doses [2, 3, 5]. Le fait que deux situations différentes (irradiation forte dose et corrosion) pouvant toutes deux engendrer une migration du sodium aboutissent au même spectre RPE confirment l'existence d'une relation entre la disparition du site s_I et le processus de migration des Na^+ sous irradiation et corrosion. Nous en déduisons donc que le site s_I requiert pour exister plus d'alcalins que les sites s_{II} et s_{III} . En nous appuyant sur les raisonnements du paragraphe 3.1 concernant la compensation de charge, nous concluons que la coordinence de ce site est supérieure à la coordinence des sites s_{II} et s_{III} . Ce résultat sera confirmé au paragraphe 5.1.1 par nos résultats de simulation de spectre RPE.

Au final, cette étude par RPE des processus de vieillissement nous a apporté des informations importantes sur le site s_I , sa stabilité et sa coordinence. Nous avons mis en évidence le rôle du facteur $\frac{NBO}{T}$ et nous l'avons lié aux processus d'échange ionique. Nous verrons dans la partie simulation qu'il est possible de faire une différence mathématique entre spectres avant et après corrosion pour obtenir un spectre RPE comprenant de façon très majoritaire le spectre de s_I . Pour l'instant, nous allons essayer grâce à des recuits d'échantillon d'obtenir de plus amples informations sur les sites s_{II} et s_{III} .

4.5 Recuits isochrones de db 2

Afin de confirmer l'existence de différents sites de Ti^{3+} dans nos verres silicatés irradiés β et de déterminer plus précisément leurs paramètres RPE, nous avons effectué une série de recuits isochrones de 15 minutes de l'échantillon db 2 dans une gamme de 0 °C à 480 °C.

Tout d'abord, soulignons que nous avons effectué des recuits jusqu'à 400 °C mais pas au delà, et ce pour plusieurs raisons. Premièrement, au delà de 400 °C, le signal RPE devient trop faible et trop bruité pour qu'on puisse faire des mesures significatives. Nous verrons en effet que l'intensité du spectre RPE diminue avec la température de recuit et qu'à partir d'environ 380 °C, le spectre RPE n'est plus assez intense pour se démarquer clairement du bruit de mesure. Deuxièmement, si la température de recuit augmente trop, on risque d'atteindre la température de transition vitreuse. M. Liska *et al.* ont étudié l'évolution de la viscosité et de l'enthalpie de relaxation dans des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 [15,16]. Au cours de cette étude, ils ont notamment évalué la valeur de la température de transition vitreuse T_g de ces verres grâce à des mesures de thermo-dilatométrie. A partir de leurs résultats, nous avons tracé l'évolution de T_g en fonction du rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ du verre. Nous avons ainsi estimé que la transition vitreuse de notre échantillon se situe vers 480 °C.

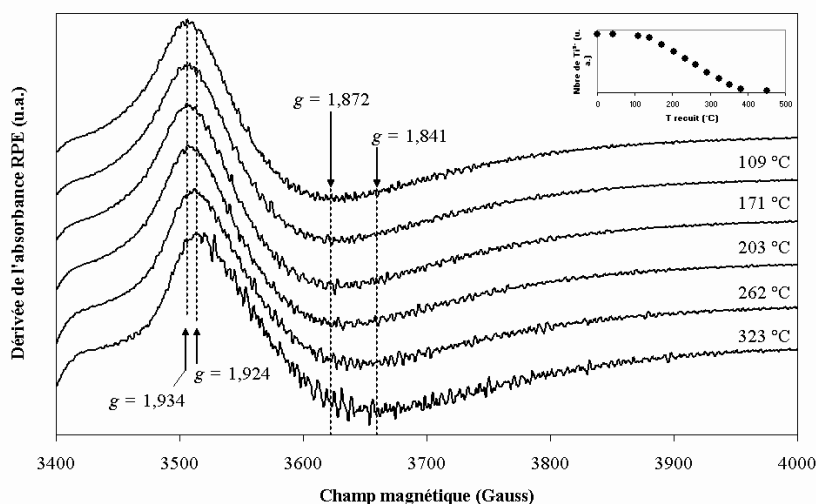


FIGURE 4.11 – Spectres RPE de db 2 recuit 15 minutes à différentes températures indiquées sur la figure. Tous les spectres ont été normalisés au maximum de la raie de Ti^{3+} et les conditions d'enregistrement des spectres RPE sont : $P = 0,1$ mW ; $T = 4$ K ; $\nu = 9,490$ GHz. Insert : Évolution au cours du recuit de l'aire sous le spectre RPE intégré de Ti^{3+} .

Observons maintenant les spectres RPE obtenus. La figure 4.11 présente au cours du recuit quelques un des spectres normalisés au maximum de l'intensité du spectre de Ti^{3+} de l'échantillon db 2 irradié

à une dose de $1,26 \times 10^9$ Gy. En insert se trouve l'évolution du nombre de Ti^{3+} participant au spectre RPE en fonction de la température de recuit.

Observons tout d'abord l'évolution de la forme des spectres. Nous voyons qu'initialement le spectre est caractérisé par un pic positif situé à $g = 1,934 \pm 0,003$ et une composante négative plus large dont l'extremum est situé à $g = 1,872 \pm 0,003$. Lorsque la température de recuit augmente et dépasse 100°C , nous observons une diminution des valeurs de g des composantes positives et négatives jusqu'à, respectivement, $g = 1,924 \pm 0,003$ et $g = 1,841 \pm 0,003$. Observons maintenant dans l'insert l'évolution en fonction de la température de recuit de l'aire sous le spectre RPE intégré de Ti^{3+} . Nous voyons trois phases d'évolution différentes. Pendant la première phase, lorsque la température de recuit est comprise entre 0 et 150°C , le nombre de Ti^{3+} diminue très faiblement. Ensuite, au cours de la deuxième phase, lorsque la température de recuit est entre 150°C et 350°C , le nombre de Ti^{3+} décroît linéairement en fonction de la température de recuit. Enfin, lorsque la température de recuit devient supérieure à 350°C , le nombre de Ti^{3+} continue à décroître linéairement en fonction de la température mais avec une efficacité² bien plus faible qu'au cours de la phase précédente. Globalement, la variation de la forme du spectre au cours du recuit confirme l'existence de plusieurs sites différents de Ti^{3+} .

Nous pouvons expliquer la variation de la forme du spectre par la variation de la proportion de Ti^{3+} dans chacun des sites. Le déplacement des valeurs de g vers des valeurs plus faibles indique une augmentation de la proportion relative de Ti^{3+} dans s_{III} par rapport à la proportion relative de Ti^{3+} dans s_{II} . Le site s_{III} est donc plus stable que le site s_{II} qui, nous l'avons vu, est lui même plus stable que le site s_I . Nous confirmons aussi que les valeurs de g de s_{III} sont plus faibles que les valeurs de g de s_{II} .

Enfin, nous avons vu précédemment que nous pouvions évaluer la T_g de notre échantillon à environ 480°C . Le dernier point de notre courbe, situé à 450°C , est très proche de la T_g et la dernière phase que nous observons au cours du recuit résulte peut être des premières modifications structurales liées à la transition vitreuse.

4.6 Spectre RPE des défauts d'irradiation

Jusqu'à présent nous avons largement étudié les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ irradiés aux β . Cependant, les spectres RPE que nous avons enregistrés comportent aussi une contribution due aux défauts induits par l'irradiation. Nous allons maintenant étudier plus précisément cette contribution en présentant tout d'abord les différents types de défauts formés par

2. C'est à dire ici un coefficient directeur bien plus faible.

l'irradiation β dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Ensuite, nous verrons l'évolution de la nature et de la concentration des défauts en fonction de la composition chimique et de la dose intégrée par l'échantillon.

4.6.1 Identification des défauts participant au spectre RPE

La figure 4.12 présente le spectre RPE des défauts engendrés par l'irradiation aux β dans le verre ds 8 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy. C'est un spectre RPE complexe comportant plusieurs raies centrées autour de la valeur de g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$ [17]).

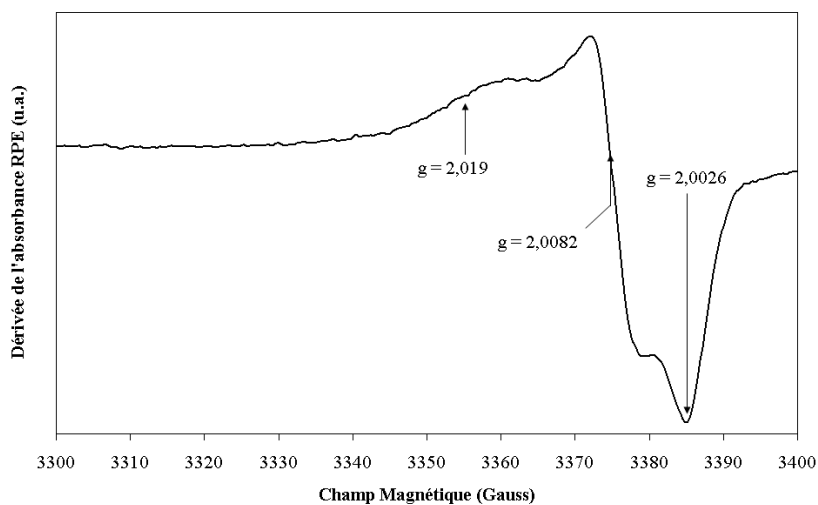


FIGURE 4.12 – Spectre RPE des centres paramagnétiques induits par l'irradiation aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy dans le verre ds 8. Conditions d'enregistrement : $p = 1$ mW ; $T = 300\text{K}$; $\nu = 9,490$ GHz ; 9 acquisitions.

D'après la littérature [18–20], on peut s'attendre à observer sur le spectre RPE d'un verre silicaté irradié le spectre RPE de plusieurs types de centres paramagnétiques induits par l'irradiation : des trous piégés sur des oxygènes près des ions alcalins (*Hole Center*, notés HC_1 et HC_2), des électrons piégés sur des lacunes d'oxygènes (centres E'), des trous piégés sur l'oxygène d'un radical peroxyde (*Oxy*) et des centres à trous sur le silicium (*Silicon Hole Center* ou encore SHC_1 et SHC_2). Les valeurs de g de chacun de ces centres paramagnétiques sont récapitulées dans 4.2. Nous remarquons en particulier que les centres à trou sont caractérisés par des valeurs de g supérieures au g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$, [17]).

Dans la littérature, B. Boizot *et al.* [18] ont étudié par spectroscopie RPE dans des verres borosilicatés les centres paramagnétiques formés par une irradiation aux β ou aux X de verres d'oxydes. Leurs travaux montrent que quatre types de centres en particulier sont formés par l'irradiation : des Oxy, des centres HC_1 , des BOHC et des centres E' . L'échantillon ds 8 que nous considérons ne contient pas de bore ; nous n'observerons donc pas de BOHC. En revanche, en nous basant sur cette étude et si nous comparons

Défaut	g_1	g_2	g_3	Réf.
HC ₁	2,0026	2,0088	2,0213	[19]
HC ₂	2,0118	2,0127	2,01583	[19]
SHC ₁	2,0026	2,0093	2,049	[21,22]
SHC ₂	2,0054	2,0073	2,012	[21,22]
E'		2,0011		[19]
Oxy	2,0024	2,0110	2,0439	[18]
BOHC	2,0025	2,0115	2,0355	

TABLEAU 4.2 – Paramètres RPE de quelques défauts paramagnétiques pouvant être observés par spectroscopie RPE dans un verre silicaté irradié aux β .

les valeurs de g du tableau 4.2 et le spectre présenté en figure 4.12 nous concluons que les défauts paramagnétiques observés ici sont principalement des HC₁. Des expériences de recuit couplées à la simulation de spectre RPE permettraient à l'image des travaux de B. Boizot *et al.* de vérifier cette hypothèse. Toutefois, ce travail n'a pu être effectué au cours de notre étude.

4.6.2 Évolution en fonction de la dose totale intégrée

La figure 4.13 montre à titre d'exemple les spectres RPE des défauts induits par l'irradiation dans le verre ds 10 irradié aux β à différentes doses comprises entre $3,37 \times 10^5$ et $1,68 \times 10^9$ Gy. Le comportement que nous allons décrire a été observé pour l'ensemble de nos échantillons de verre silicatés irradiés.

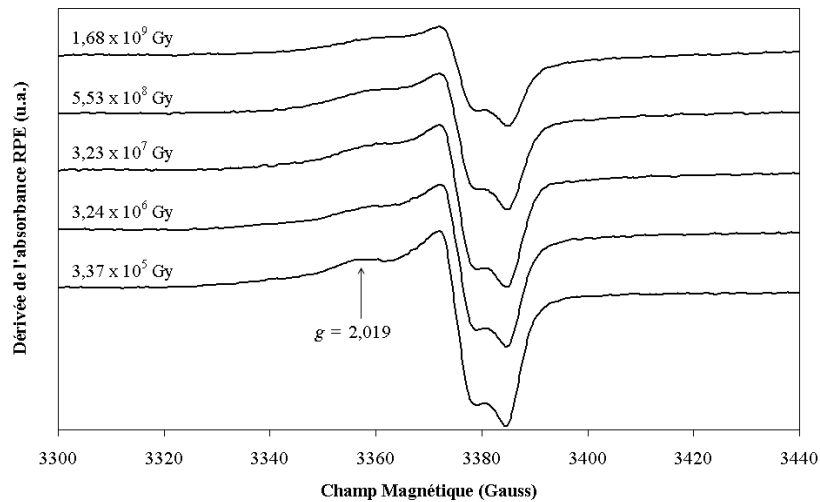


FIGURE 4.13 – Spectre RPE des défauts d'irradiation engendrés dans l'échantillon ds 10 irradié aux β à différentes doses.

Nous voyons sur cette figure que lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente, l'intensité pic à pic du signal des défauts diminue. Au premier abord, ce résultat peut sembler paradoxal car on

s'attendrait à observer une augmentation du nombre de défauts.

Pour expliquer ce comportement, remarquons tout d'abord que dans la littérature, de nombreux auteurs ont observé dans la silice SiO_2 que l'intensité du spectre RPE des défauts d'irradiation augmentait lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmentait (cf. par exemple [23,24]). Dans notre cas, nous avons observé un comportement similaire lors de l'étude par RPE des défauts d'irradiation engendrés dans un verre alumino-borosilicaté *non dopé* en titane (figure 9.12 page 196). Dans le cas des verres silicatés, nous n'avons pas pu faire la même observation en raison notamment du vieillissement des échantillons correspondants. Puisque dans la littérature et dans les verres alumino-borosilicaté non dopés titane nous observons une augmentation de l'intensité du spectre RPE des défauts lorsque la dose totale intégrée par les échantillons augmente, nous pourrions admettre un comportement similaire pour un verre silicaté non dopé en titane.

Ensuite, supposons d'une part que les défauts d'irradiation sont préférentiellement au voisinage du titane et d'autre part, que l'efficacité de piégeage des charges sur le titane est bien supérieure à l'efficacité de formation des défauts d'irradiation³. Ces deux hypothèses étant posées, nous pouvons alors faire le raisonnement suivant : si une proportion de défauts est localisée au voisinage des ions Ti^{3+} , il peut exister un phénomène d'interaction dipolaire [17] entre le défaut d'irradiation (paramagnétique) et un ion Ti^{3+} (paramagnétique). Cette interaction dipolaire peut alors entraîner un élargissement du spectre RPE des défauts jusqu'à ce que le spectre RPE des défauts et des ions Ti^{3+} situés côte à côte ne soit plus observable.

A titre d'exemple, la figure 4.14 illustre notre raisonnement. Nous y voyons en gris foncé la quantité d'ions Ti^{3+} formés à une dose donnée, en gris clair la quantité de défauts d'irradiation formés et en hachuré la quantité d'ions Ti^{3+} et de défauts en interaction. Toutes ces quantités sont arbitraires et servent uniquement à présenter notre hypothèse. Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente, c'est à dire lorsque l'on se déplace de la gauche vers la droite de la figure, la quantité d'ions Ti^{3+} et de défauts formés augmente. Puisque le nombre d'ions Ti^{3+} et de défauts augmente, le nombre de paires défaut - Ti^{3+} pouvant être formées augmente. Plus le nombre de paires formées sera important (i.e. plus la zone hachurée sur la figure est importante) plus le nombre d'ions Ti^{3+} et de défauts n'étant plus observables sur le spectre RPE sera important. Or nous avons supposé que l'efficacité de réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} était supérieure à l'efficacité de formation des défauts d'irradiation. On a bien dans ce cas une augmentation de la quantité totale d'ions Ti^{3+} formés avec la dose intégrée. De la même façon,

3. Cela pourrait être vérifié en comparant l'absorbance du spectre des défauts et du spectre des ions Ti^{3+} . Nous n'avons pas procédé à cette mesure car nos spectres RPE des ions Ti^{3+} et des défauts ont été enregistrés dans des conditions différentes.

nous pouvons supposer que la quantité de défauts d'irradiation formés augmente avec lorsque la dose intégrée par l'échantillon mais que la quantité de défauts d'irradiation en interaction avec les ions Ti^{3+} augmente plus vite.

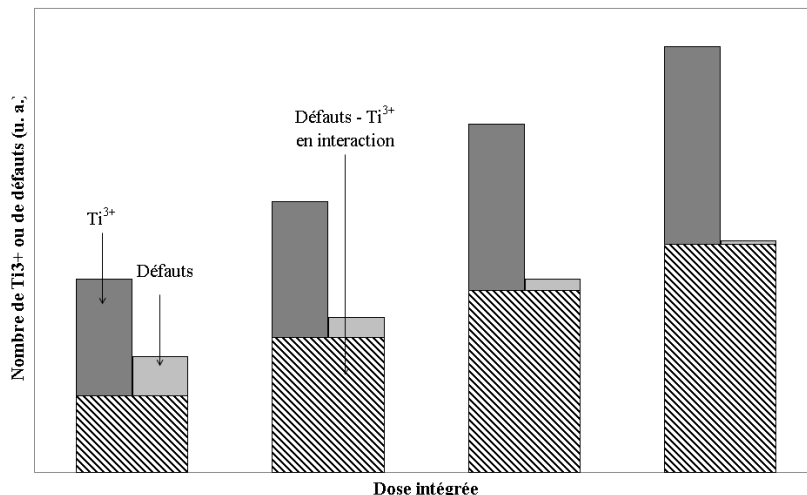


FIGURE 4.14 – Illustration de l'évolution des quantités d'espèces paramagnétiques (Ti^{3+} , défauts d'irradiation; Ti^{3+} et défauts d'irradiation en interaction) lorsque la dose totale intégrée par un échantillon de verre SiO_2 - Na_2O - TiO_2 augmente.

Ce raisonnement fournit une première piste pour expliquer le comportement que nous observons. Toutefois, nous ne disposons pas ici de suffisamment d'éléments pour conclure.

Avant de terminer, remarquons que le spectre RPE des défauts produits par une irradiation à la plus faible dose, $3,37 \times 10^5$ Gy, a une forme légèrement différente du spectre RPE des défauts produits par des doses supérieures à $3,37 \times 10^5$ Gy. En particulier nous voyons sur le spectre de l'échantillon irradié à la plus faible dose une augmentation de l'intensité de l'épaule situé à $g = 2,019$. Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente, le spectre RPE engendrant cet épaulement semble progressivement s'élargir et ainsi diminuer d'intensité. Cet élargissement nous laisse supposer que les défauts d'irradiation sont formés à proximité d'autres espèces paramagnétiques. Cela corrobore notre raisonnement car nous pouvons supposer qu'à faible dose les ions Ti^{3+} et les défauts d'irradiation formés sont suffisamment éloignés les uns des autres pour limiter les interactions dipolaires. Nous pouvons aussi supposer qu'il existe dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 différents sites pouvant interagir avec les électrons issus de l'irradiation β et que ces sites existent en différentes proportions que l'on peuple en fonction de la dose intégrée. Enfin, on peut imaginer que les espèces formées à la plus faible dose sont des précurseurs ou des intermédiaires réactionnels des espèces formées à plus forte dose. Quoiqu'il en soit, nous ne pouvons ici conclure mais nous retiendrons qu'il existe une différence entre les spectres RPE des échantillons irradiés

à $3,37 \times 10^5$ Gy et les spectres RPE des échantillons irradiés aux doses supérieures.

4.6.3 Évolution en fonction de la quantité de titane

Nous allons maintenant voir l'évolution du spectre RPE des défauts d'irradiation en fonction de la quantité de titane contenue dans les échantillons. Pour cela, la figure 4.15 montre les spectres RPE des défauts d'irradiation formés dans les échantillons ds 10, ds 8, ds 9, et ds 13 irradiés aux β à $5,53 \times 10^8$ Gy et contenant respectivement 1, 2, 4 et 5 % mol de titane.

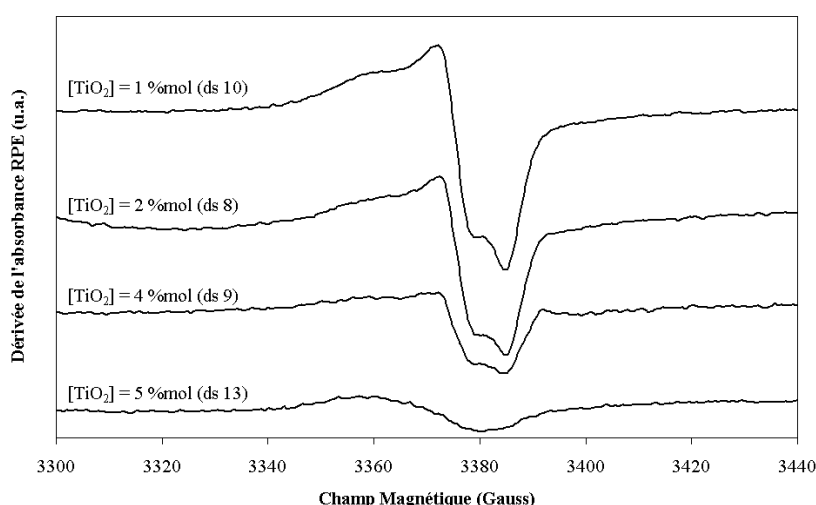


FIGURE 4.15 – Spectre RPE des défauts d'irradiation engendrés dans des échantillons de verre silicaté contenant différentes quantités de titane et irradiés à $5,53 \times 10^8$ Gy.

Nous voyons sur la figure que l'intensité pic à pic du spectre RPE des défauts d'irradiation formés dans ces échantillons diminue. Les différents pics composant le spectre RPE des défauts d'irradiation deviennent de plus en plus difficilement observables.

Dans la littérature, plusieurs travaux rapportent des observations similaires. En particulier, F. Olivier *et al.* [25] ont observé par spectroscopie RPE et Raman l'effet de la concentration en fer sur la structure de verres d'oxyde irradiés aux β . Ces auteurs observent par RPE un blocage du processus de création des défauts sous irradiation β dans les échantillons contenant les plus grandes quantités de fer. De la même façon, B. Boizot *et al.* [26] ont étudié par spectroscopie RPE l'effet d'une irradiation β sur des verres silicatés dopés au chrome. Ils observent un blocage total du processus de création des défauts sous irradiation lorsque l'échantillon contient plus de 1 %mol de Cr_2O_3 . Dans les deux cas, les auteurs attribuent ce blocage de la création de défauts d'irradiation à un processus dynamique et réversible de capture des excitons produits pendant l'irradiation. Dans notre cas, puisque nous observons également

dans nos verres silicatés dopés au titane une diminution du nombre de défauts d'irradiation créés par l'irradiation lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente, nous pouvons supposer qu'il existe un processus similaire de capture des excitons formés par l'irradiation. Toutefois, en raison des interactions dipolaires, l'augmentation de la quantité d'ions Ti^{3+} formés pourrait également entraîner un élargissement du spectre des défauts et donc leur disparition progressive du spectre RPE.

Résumé

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) des verres silicatés dopés au titane et irradiés β à différentes doses. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux ions Ti^{3+} et dans un second temps aux défauts d'irradiation. Nous avons ainsi dégagé plusieurs résultats :

- L'irradiation β d'un verre silicaté dopé titane entraîne d'une part la réduction du Ti^{4+} vers Ti^{3+} et d'autre part la formation de défauts d'irradiation. La forme du spectre RPE des ions Ti^{3+} (et donc les sites de Ti^{3+} formés) dépend de la valeur du rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ du verre et non pas du rapport $\frac{NBO}{T}$.
- Plus la dose intégrée par un échantillon de verre SiO_2 - Na_2O - TiO_2 augmente, plus le nombre d'ions Ti^{3+} formés augmente.
- Il existe trois sites RPE différents de Ti^{3+} dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 irradiés aux β . En observant la variation des spectres RPE des ions Ti^{3+} en fonction de la composition chimique, de l'âge ou de la dose totale intégrée par les échantillons, nous déduisons des spectres RPE les caractéristiques expérimentales de ces sites :

site	s_I	s_{II}	s_{III}
Domaine de formation	$\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]} > 60$	Toutes valeurs de $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$	
g expérimental	$g_{\perp} = 1,963$ $g_{//} = 1,935$	$g_1 = 1,963$ $g_2 = 1,871$	$g_1 = 1,935$ $g_2 = 1,846$
Largeurs des raies	faible	Composante g_x très large ; composantes g_y et g_z plus fines.	
Stabilité au cours du temps	instable	stable	stable
Stabilité lors du recuit	très instable	instable	stable

TABLEAU 4.3 – Caractéristiques expérimentales des différents sites de Ti^{3+} formés dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 irradiés aux β .

- Le site s_I comporte dans son environnement plus d'alcalins que les sites s_{II} et s_{III} . La coordinence de l'ion Ti^{3+} dans ce site est supérieure à la coordinence des ions Ti^{3+} dans les sites s_{II} et s_{III} .
- Au cours du temps, les échantillons dont le rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ est le plus élevé vieillissent. Ce vieillissement peut être attribué à un processus de corrosion du verre en présence d'eau et se traduit principalement par une diminution, s'ils existent, du nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I .
- Plus le rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ d'un échantillon de verre SiO_2 - Na_2O - TiO_2 est élevé, plus les sites RPE des ions Ti^{3+} engendrés par des irradiations β ou γ seront différents. A la même dose, une irradiation γ forme toujours autant ou plus d'ions Ti^{3+} observables en RPE qu'une irradiation β .

- L'irradiation β des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 induit des défauts paramagnétiques principalement de type HC_1 .
- Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente la quantité de défauts d'irradiation observée en RPE diminue. Ce comportement est peut être dû à des interactions entre les ions Ti^{3+} et les défauts d'irradiation formés. Ces interactions de nature dipolaire masqueraient les défauts sur le spectre RPE.
- Plus le dopage en titane de l'échantillon est important, moins la quantité de défauts d'irradiation formés est importante. Ce processus est résulte peut être d'un processus de blocage des excitons produits par l'irradiation.

Bibliographie

- [1] N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, and B. Padlyak. Influence of external β -irradiation in oxide glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 323 :200–206, 2003.
- [2] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, and E. Malchukova. Irradiation effects in simplified nuclear waste glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 240 :146–151, 2005.
- [3] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β -irradiated glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 243 :268–272, 1999.
- [4] N. Ollier, B. Boizot, R. Reynard, D. Ghaleb, and G. Petite. Analysis of molecular oxygen formation in irradiated glasses : a raman depht profile study. *Journal of Nuclear Materials*, 340 :209–213, 2005.
- [5] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 166-167 :500–504, 2000.
- [6] D. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, and A. Flank. Structure of β -irradiated glasses studied by X-ray absorption and raman spectroscopies. *Journal of Non-crystalline Solids*, 323 :207–213, 2003.
- [7] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [8] Y.M. Kim and P.J. Bray. Electron spin resonance studies of gamma-irradiated alkali titanate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2) :716–723, 1970.
- [9] M. Mazur, J. Lesny, P. Pelika, M. Liska, and P. Simurka. EPR spectroscopy of gamma-irradiated 15Na₂O-10(MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂)-75SiO₂ glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 192-193 :199–2002, 1995.
- [10] C. Cailleteau, C. Weigel, A. Ledieu, P. Barboux, and F. Devreux. On the effect of glass composition in the dissolution of glasses by water. *Journal of non crystalline solids*, 354 :117–123, 2008.
- [11] B. Bunker. Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 :300–308, 1994.
- [12] N. Brese and M. O’Keeffe. Bond - valence parameters for solids. *Acta Crystallographica Section B - Structural Science*, B47 :192–197, 1991.
- [13] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [14] P. Pauling. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, 51 :1010–1026, 1929.
- [15] M. Liska, P. Simurka, J. Antalík, and P. Perichta. Viscosity of titania-bearing sodium silicate melts. *Chemical geology*, 128 :199–206, 1996.
- [16] M. Liska, J. Antalík, and I. Stubna. Enthalpic relaxation of 25Na₂O - x TiO₂ - (75- x)SiO₂ glasses. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 55 :155–164, 1999.
- [17] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [18] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 141 :580–584, 1998.

- [19] D.L. Griscom. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses : A critical comment on current models for HC1 and HC2. *Journal of Non Crystalline Solids*, 64 :229–247, 1984.
- [20] D.L. Griscom. E.S.R. studies of radiation damage and structure in oxide glasses not containing transition group ions : A contemporary overview with illustrations from the alkali borate system. *Journal of Non Crystalline Solids*, 13 :251–285, 1974.
- [21] D. Griscom. Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *Physcial Review B*, 40 :4224–4227, 1989.
- [22] D. Griscom. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non Crystalline Solids*, 149 :137–160, 1992.
- [23] S. Agnello, N. Chiodini, A. Paleari, and A. Parlato. E' $_{\gamma}$ centers induced by γ irradiation in sol-gel synthesized oxygen deficient amorphous silicon dioxide. *Journal of non crystalline solids*, 353 :573–576, 2007.
- [24] D. Griscom, M. Gingerich, and E. Friebele. Radiation induced defects in glasses : origin of power-law dependence of concentration on dose. *Physical Review Letters*, 71 :1019–1022, 1993.
- [25] F. Olivier, B. Boizot, D. Ghaleb, and G. Petite. Raman and EPR studies of β -irradiated oxide glasses : the effect of iron concentration. *Journal of non crystalline solids*, 351 :1061–1066, 2005.
- [26] B. Boizot, F. Olivier, G. Petite, and D. Ghaleb. Blocking of alkaline migration under ionizing irradiation in Cr-doped oxide glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 266 :2966–2970, 2008.

Chapitre 5

Simulation de spectre RPE

L'étude par spectroscopie RPE nous a apporté de nombreuses informations sur les ions Ti^{3+} dans les verres silicatés. En particulier, nous avons montré qu'il existait plusieurs sites de Ti^{3+} et nous avons étudié l'évolution des paramètres RPE de ces sites en fonction de la dose, de la composition chimique ou de l'âge de l'échantillon. Pour aller plus loin, nous allons maintenant utiliser la simulation des spectres RPE pour déterminer les valeurs de g , les largeurs isotropes et anisotropes ainsi que les proportions de ces différents sites. Nous présenterons l'évolution de ces paramètres ainsi que du nombre de Ti^{3+} dans chacun des sites en fonction de la composition chimique ou de la dose intégrée par l'échantillon. Nous calculerons les niveaux d'énergie associés à chaque site et, grâce à l'ensemble de ces résultats, nous ferons le lien entre les différents sites de Ti^{3+} et l'environnement de l'ion Ti^{3+} au sein de l'échantillon.

5.1 Identification des spectres élémentaires s_I , s_{II} et s_{III}

En observant l'évolution des spectres RPE dans différentes conditions ou grâce à de différences entre spectres expérimentaux, nous allons déterminer les spectres RPE élémentaires et les paramètres RPE (valeurs de g , largeurs isotropes s_0 et anisotropes s_1 , s_2 et s_3) des trois sites s_I , s_{II} et s_{III} . Nous proposerons pour chaque site un spectre RPE simulé et nous discuterons de l'accord entre simulation et expérience.

5.1.1 Spectre s_I

En observant les spectres RPE des échantillons de verre $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradiés β nous avons déjà évalué dans le chapitre précédent certains paramètres RPE du site s_I . Nous avons ainsi observé

que les valeurs de g du site s_I étaient $g_{//} \simeq 1,963$ et $g_{\perp} = 1,935$. La largeur totale de la raie, mesurée expérimentalement, est d'environ quelques dizaines de Gauss, c'est à dire bien moins que les largeurs de raie des spectres s_{II} et s_{III} .

Nous avons montré dans le chapitre précédent que certains échantillons évoluaient au cours du temps et que l'une des principales modifications observées sur le spectre RPE était la diminution de l'intensité de la raie associée aux ions Ti^{3+} existant dans le site s_I (cf. §4.4). Comme le montre la figure 5.1, en faisant la différence entre un spectre RPE de l'échantillon ds 14 enregistré juste après la fin de l'irradiation à $3,23 \times 10^7$ Gy et un spectre enregistré 165 jours plus tard après que l'échantillon ait évolué, nous obtenons donc un spectre RPE contenant très majoritairement la contribution de s_I et des contributions très minoritaires de s_{II} et s_{III} .

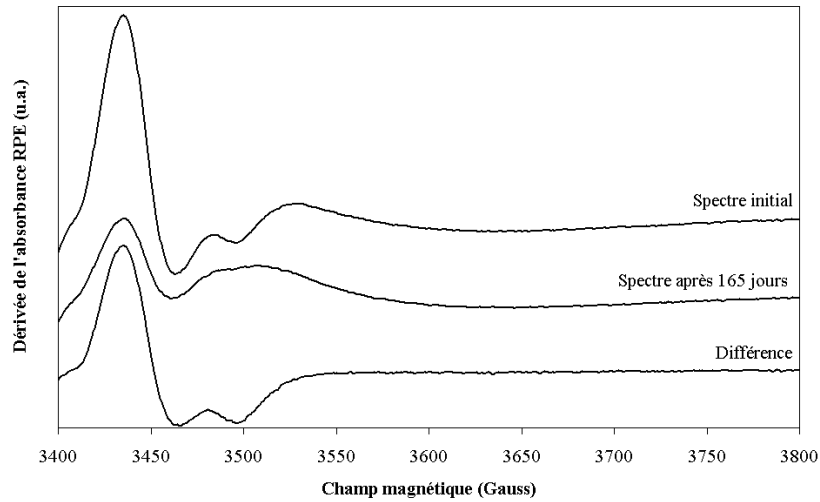


FIGURE 5.1 – Spectre RPE de ds 14 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy avant et après vieillissement ; spectre RPE résultant de la différence des deux spectres précédents.

Nous utilisons ce spectre de différence comme un spectre de référence pour affiner grâce au programme ZFSFIT les paramètres RPE du site s_I que nous avons évalués expérimentalement au chapitre précédent. Le spectre obtenu, présenté figure 5.2, est déterminé par les paramètres RPE suivants : ses valeurs de g sont telles que $g_3 = 1,970$; $g_2 = 1,969$ et $g_1 = 1,939$; la largeur isotrope vaut environ 60 Gauss ($0,00282 \text{ cm}^{-1}$) et toutes les largeurs anisotropes sont nulles.

Sur cette figure, remarquons tout d'abord que $g_y \simeq g_z$ alors qu'en considérant la forme du spectre expérimental de s_I , nous aurions pu nous attendre à trouver $g_y = g_z$. En réalité, la différence entre les composantes g_x et g_y que nous obtenons par simulation est très faible et reste inférieure à l'erreur de mesure sur les valeurs de g , de l'ordre de $\pm 0,003$. Nous considérerons donc dans la suite que $g_y = g_z =$

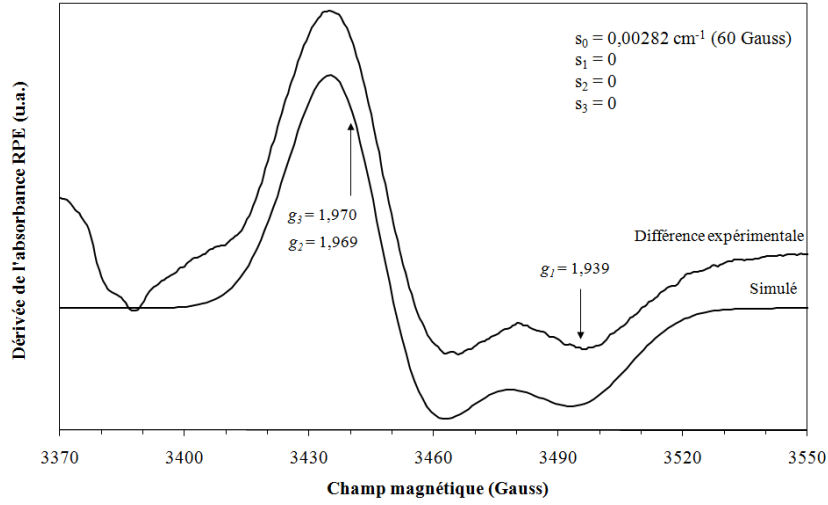


FIGURE 5.2 – Spectre obtenu par différence des spectres expérimentaux de ds_{14} irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy avant et après vieillissement et spectre simulé de S_I .

1,970. Cela nous permet de conclure que le site s_I est un site de symétrie axiale [1]. Ensuite, remarquons le bon accord global entre simulation et expérience. Les différences de forme entre spectre simulé et spectre expérimental, visibles sur la figure 5.2 résultent entre 3370 et 3400 Gauss de la présence de la différence des spectres des défauts d'irradiation et entre 3520 et 3550 Gauss d'une faible contribution d'un mélange des sites s_{II} et s_{III} .

Dans la littérature plusieurs auteurs ont déjà rapporté des spectres de Ti^{3+} semblables. Par exemple, S. Arafa et F. Assagbhy obtiennent dans un verre $SiO_2 - K_2O - TiO_2$ irradié aux rayons X un spectre RPE de Ti^{3+} caractérisé par $g_{\perp} = 1,977$ et $g_{//} = 1,938$ quasiment superposable au spectre produit par le programme ZFSFIT [2]. Ils obtiennent aussi dans un verre $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradié aux rayons X un autre spectre très similaire dont les valeurs de g sont $g_{\perp} = 1,9693$ et $g_{//} = 1,9413$ [2]. H. Böhm et G. Bayer ont quant à eux enregistré les spectres RPE de plusieurs cristaux contenant du titane en coordinence VI et synthétisés sous atmosphère réductrice. Parmi les spectres RPE de ces cristaux, les spectres de Ti^{3+} dans $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ et dans Mg_2TiO_4 ont une forme très proche du spectre que nous avons obtenu. Le spectre de $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ est caractérisé par $g_{\perp} = 1,977$ et $g_{//} = 1,944$ et le spectre de Mg_2TiO_4 par $g_{\perp} = 1,970$ et $g_{//} = 1,93$. Pour plus de lisibilité, nous avons regroupé toutes ces valeurs dans le tableau 5.1.

Nous avons déjà montré dans le chapitre précédent que le site s_I était un site de plus haute coordinence que les sites s_{II} et s_{III} . Nous savons également d'après les études bibliographiques (cf. §3.1) que le titane s'insère dans les verres silicatés $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ sous forme de $[IV]Ti^{4+}$, $[V]Ti^{4+}$ ou $[VI]Ti^{4+}$. Comme

Composition	$g_{//}$	g_{\perp}	Réf.
Spectre de s_I	1,939	1,970	-
Verre SiO_2 - K_2O - TiO_2	1,938	1,977	[2]
Verre SiO_2 - Na_2O - TiO_2	1,9413	1,9693	[2]
Cristal $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$	1,944	1,977	[3]
Cristal Mg_2TiO_4	1,93	1,970	[3]

TABLEAU 5.1 – Compositions chimiques et valeurs de g de quelques spectres RPE similaires au spectre RPE de notre site s_I et publiés dans la littérature.

nous supposons un processus de réduction directe de Ti^{4+} à Ti^{3+} lorsque la dose est inférieure au gigagray, nous pouvons déduire de nos précédents résultats que la coordinence des ions Ti^{3+} dans le site s_I ne peut être que V ou VI. La coordinence des ions Ti^{3+} dans les sites s_{II} et s_{III} , nécessairement plus faible (cf. §4.4), sera donc égale à IV ou V. En comparant les valeurs de g que nous avons obtenues lors de l’affinement et les valeurs de g des précédentes études publiées dans la littérature, nous concluons que le spectre RPE de s_I est le spectre RPE d’un ion Ti^{3+} en coordinence VI, c’est à dire le spectre RPE des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$.

5.1.2 Spectre s_{II}

Contrairement au cas de s_I , et malgré de nombreux essais, nous n’avons pas pu obtenir par différence de spectres expérimentaux un spectre contenant une contribution unique ou très majoritaire de s_{II} ou s_{III} . Cela résulte du fait que nous n’avons pas obtenu au cours de nos mesures les spectres RPE de deux échantillons contenant par exemple la même proportion de Ti^{3+} dans le site s_{II} mais une proportion différente de Ti^{3+} dans le site s_{III} . Pour contourner ce problème, nous nous sommes appuyés sur les valeurs de g et les largeurs attribuées aux sites s_{II} et s_{III} observés expérimentalement. A partir de ces valeurs, nous avons émis plusieurs hypothèses sur la forme des spectres des sites s_{II} et s_{III} et nous avons testé ces différentes hypothèses en essayant de reproduire par simulation l’ensemble des spectres expérimentaux. Nous n’avons au final retenu que l’hypothèse qui permettait de reproduire le maximum de spectres expérimentaux. L’ensemble des spectres expérimentaux comparés aux spectres ainsi obtenus par simulation est donné en annexe D. A titre d’exemple, la figure 5.3 illustre l’accord obtenu entre simulation et expérience en comparant pour trois échantillons différents (ds 8, ds 11 et ds 14) irradiés aux β à trois doses différentes (respectivement $1,68 \times 10^9$, $3,23 \times 10^7$ et $5,52 \times 10^8$ Gy) les spectres RPE expérimentaux et les spectres obtenus par simulation. Les spectres obtenus par simulation et présentés sur cette figure sont donc la somme pondérée des spectres RPE élémentaires simulés s_I , s_{II} et s_{III} .

Nous voyons immédiatement que la somme pondérée des spectres s_I , s_{II} et s_{III} que nous avons retenu

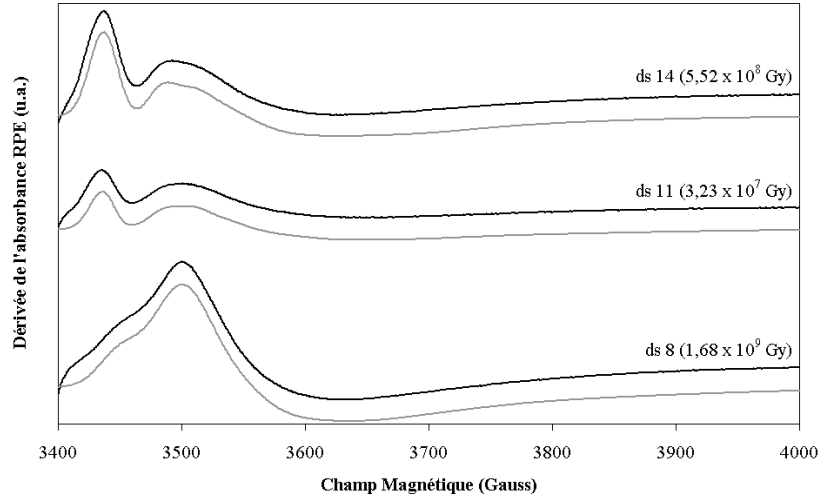


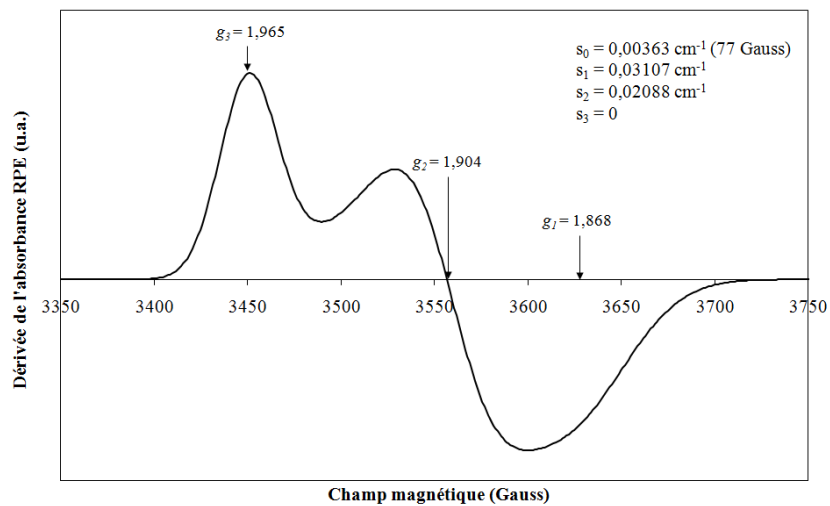
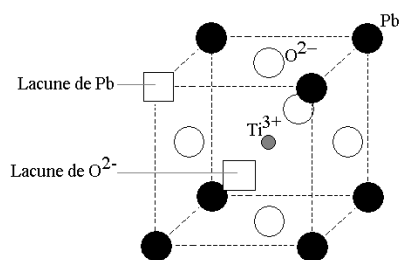
FIGURE 5.3 – Illustration de l'accord entre les spectres RPE expérimentaux (en noir) et les spectres que nous avons obtenus par simulation (gris). Ces spectres obtenus par simulation sont la somme pondérée des spectres RPE simulés s_I , s_{II} et s_{III} .

permet effectivement de reproduire des spectres RPE expérimentaux contrastés. Nous reviendrons sur l'accord entre simulation et expérience au paragraphe §5.1.4.

Commençons par le spectre RPE de s_{II} , présenté sur la figure 5.4. Ce spectre est caractérisé par $g_1 = 1,868$, $g_2 = 1,904$ et $g_3 = 1,965$. Puisque $g_x \neq g_y \neq g_z$ alors nous concluons que la symétrie de ce site est rhombique [1]. La largeur isotrope vaut environ 77 Gauss ($0,00363 \text{ cm}^{-1}$) et il existe deux largeurs anisotropes s_2 et s_1 valant respectivement à $0,2088 \text{ cm}^{-1}$ et $0,3107 \text{ cm}^{-1}$.

Dans une étude des cristaux de PbTiO_3 , V. Laguta *et al.* rapportent un spectre RPE dont les valeurs de g sont proches des valeurs de g du spectre de s_{II} que nous avons obtenu [4]. Le spectre publié par V. Laguta *et al.* est défini par $g_1 = 1,965$, $g_2 = 1,919$ et $g_3 = 1,848$ et les auteurs l'attribuent à un ion Ti^{3+} au centre d'un octaèdre d'oxygènes comportant une lacune d'oxygène. Cet octaèdre d'oxygène comportant une lacune est, selon Laguta *et al.*, lui-même inscrit dans un cube d'atomes de plomb Pb dont l'un des sommets est remplacé par une lacune [4] (figure 5.5). L'existence de cette lacune d'oxygène fait que les ions Ti^{3+} observés par V. Laguta *et al.* ont une coordination égale à V.

Les largeurs anisotropes sont calculées par le programme ZFSFIT comme résultant du phénomène dit de $g \text{ strain}$, c'est à dire comme résultant d'une distribution des valeurs de g autour d'une valeur de g que nous appellerons *valeur de g principale*. Le $g \text{ strain}$ est souvent observé dans les verres [1] et résulte des variations de l'environnement local autour de l'ion paramagnétique [1,5]. Plusieurs auteurs ont décrit ce phénomène. Hagen *et al.* en particulier [5] soulignent que le phénomène de $g \text{ strain}$ conduit en première approximation à un élargissement des raies RPE dépendant de l'intensité du champ magnétique appliqué

FIGURE 5.4 – Spectre de s_{II} et caractéristiques obtenu par simulation.FIGURE 5.5 – Environnement pour l'ion Ti^{3+} dans les cristaux PbTiO_3 selon V. Laguta *et al.* [4].

lors de la mesure. Nous confirmerons au paragraphe §9.4 l'existence du phénomène de *g-strain* dans nos spectres RPE en enregistrant en bande Q (i.e. pour une fréquence de mesure de l'ordre de 34 GHz) le spectre RPE d'un échantillon de verre aluminoborosilicatés irradié β à $3,27 \times 10^5$ Gy. Ces mesures seront présentées plus loin et pour l'instant nous concluons simplement que le site s_{II} est un site présentant des variations locales importantes de son environnement dans deux directions de l'espace.

Signalons que d'autres auteurs rapportent des spectres RPE dont les valeurs de g sont en partie proches des valeurs de g que nous obtenons pour le site s_{II} . Par exemple, N. Iwamoto *et al.* publient les spectres RPE de verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 synthétisés sous atmosphère réductrice [6]. Leurs spectres sont caractérisés par $g_{\perp} = 1,966$ et $g_{//} = 1,904$. La principale différence avec le spectre de s_{II} que nous présentons ici réside donc dans la position de la composante g_x situé dans notre cas à $g_1 = 1,868$. Cette différence implique néanmoins que le site observé par N. Iwamoto *et al.* possède une symétrie beaucoup plus haute que la symétrie de notre site s_{II} . Or, comme nous l'avons déjà indiqué, N. Iwamoto *et al.* attribuent le spectre RPE qu'ils observent à un ion Ti^{3+} dans un octaèdre d'oxygène compressé, c'est à dire à un $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$. La différence de symétrie entre leur site et celui que nous observons peut s'interpréter de deux manières. Premièrement, on peut considérer dans notre cas que les ions Ti^{3+} présents dans le site s_{II} sont aussi en coordinence VI mais que les octaèdres d'oxygène sont beaucoup plus distordus que les octaèdres d'oxygène entourant les ions Ti^{3+} observés par N. Iwamoto *et al.*. Si tel était le cas, nous devrions a priori observer les mêmes effets du vieillissement de l'échantillon sur ce site que sur le site s_I . Or nous avons au contraire noté la stabilité du site s_{II} . Il faut donc rejeter cette interprétation. L'autre interprétation que nous pouvons faire consiste à considérer que dans notre cas, les ions Ti^{3+} du site s_{II} ont une coordinence n'étant pas égale à VI et que la symétrie de cette coordinence est plus faible que la symétrie d'un octaèdre. A l'image des travaux de V. Laguta *et al.*, cela pourrait correspondre à un $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ sous forme de bi-pyramide.

5.1.3 Spectre s_{III}

La figure 5.6 montre le spectre RPE simulé du site s_{III} . Comme dans le cas précédent, le spectre obtenu est clairement le spectre d'un site de symétrie rhombique défini par $g_1 = 1,763$, $g_2 = 1,863$ et $g_3 = 1,936$. Il existe une largeur isotrope s_0 de 110 Gauss et surtout deux très importantes largeurs anisotropes s_2 et s_3 valant respectivement $0,06273 \text{ cm}^{-1}$ et $0,13127 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux largeurs peuvent surprendre mais pourtant, H. Böhm et G. Bayer [3] ont enregistré dans le cas des ions $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ contenus dans La_2TiO_5 un spectre très similaire présentant également une composante positive fine, une très large composante négative et s'annulant en $g = 1,881 \pm 0,003$. Le point où le spectre de s_{III} s'annule est situé

exactement à la même position; cela indique donc que les environnements de Ti^{3+} dans le site s_{III} et dans le cristal de La_2TiO_5 sont similaires. Nous pouvons donc penser que le site s_{III} correspond aux ions Ti^{3+} en coordinence V. Mais avant de conclure nous devons cependant présenter d'autres résultats obtenus grâce au programme ZFSFIT.

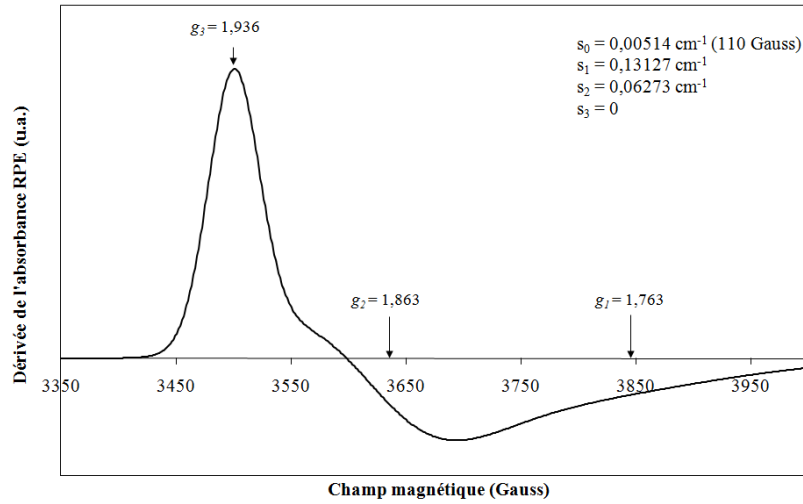


FIGURE 5.6 – Spectre de s_{III} et caractéristiques obtenu par simulation.

Les deux très importantes largeurs anisotropes sont interprétées de la même façon que dans le cas de s_{II} , c'est à dire en considérant qu'elles reflètent le phénomène de *g strain*. Nous en concluons donc ici que l'environnement de l'ion Ti^{3+} dans le site s_{III} présente des variations très importantes dans deux directions de l'espace. Il est intéressant de noter la très forte différence de largeur existant entre la composante g_z et les composantes g_y et g_x . Conformément à notre interprétation, cela signifie que l'environnement de l'ion Ti^{3+} offre beaucoup plus de possibilités de variations dans une direction de l'espace que dans les deux autres. Nous reviendrons sur cette différence et sur sa possible origine dans la suite de ce document.

Pour l'instant, nous avons donc obtenu les spectres simulés de s_I , s_{II} et s_{III} . Nous allons maintenant évaluer la pertinence de ces spectres, c'est à dire que nous allons vérifier que ces spectre permettent effectivement de reproduire la majorité des spectres expérimentaux que nous avons enregistrés. Cela nous amènera à soulever le problème engendré par les spectres RPE des échantillons irradiés à faible dose.

5.1.4 Pertinence des spectres simulés de s_I , s_{II} et s_{III} ; problème des faibles doses

Afin de tester la pertinence des valeurs de g et des largeurs que nous avons retenues ci-dessus, nous avons essayé de reproduire l'ensemble de nos 42 spectres RPE expérimentaux de l'ion Ti^{3+} dans des verres silicatés irradiés β à différentes doses. Pour cela, nous avons utilisé la procédure décrite au paragraphe 2.4.6.1. Bien entendu, nous ne tenons compte ici que des échantillons irradiés β et des spectres enregistrés dans les mêmes conditions. Cela exclu donc les spectres de Ti^{3+} dans les échantillons issus des premières synthèses (db 2) ainsi que les spectres des échantillons irradiés γ car comme nous l'avons montré, la nature de l'irradiation influe beaucoup sur la forme du spectre RPE (cf. §4.3.4).

Le tableau ci dessous récapitule, pour chaque échantillon et chaque dose, la pertinence des spectres simulés à partir de s_I , s_{II} et s_{III} . Un F majuscule signifie que le spectre simulé reproduit parfaitement le spectre expérimental. Un f minuscule signifie que le spectre simulé reproduit le spectre expérimental mais que l'accord entre simulation et expérience peut être amélioré en utilisant une procédure d'ajustage différente et en libérant par exemple les valeurs de g . Une case noire signifie que le spectre simulé ne reproduit pas du tout le spectre expérimental, que le programme n'a pas pu converger ou que les valeurs renvoyées n'ont aucune réalité physique.

	3,37 x 10 ⁵ Gy	3,24 x 10 ⁶ Gy	3,23 x 10 ⁷ Gy	2,75 x 10 ⁸ Gy	5,53 x 10 ⁸ Gy	1,68 x 10 ⁹ Gy
ds 8		f	F	F	F	F
ds 9		F	F	f	F	F
ds 10			F	F	F	F
ds 11		f	F	f	F	f
ds 12		f	F	F	F	F
ds 13			F	F	F	F
ds 14			F	F	f	f

TABLEAU 5.2 – Pertinence des spectres s_I , s_{II} et s_{III} pour reproduire les spectres RPE expérimentaux en utilisant la méthode d'ajustage décrite au §2.4.6.1. Un F majuscule signifie que le spectre simulé reproduit parfaitement le spectre expérimental. Un f minuscule montre que le spectre simulé reproduit le spectre expérimental mais que l'accord entre simulation et expérience peut être amélioré en jouant sur les valeurs de g . Un noir signifie que le spectre simulé ne reproduit pas du tout le spectre expérimental, que le programme n'a pas pu converger ou que les valeurs renvoyées n'ont aucun sens physique.

Dans 77 % des cas une combinaison linéaire des spectres s_I , s_{II} et s_{III} permet donc de reproduire le spectre expérimental. A l'opposé, dans 23% des cas le programme ZFSFIT ne converge pas ou les valeurs renvoyées n'ont aucun sens physique. C'est par exemple le cas lorsque les valeurs de g renvoyées sont tellement grandes que l'une des composante du spectre simulé sort de la gamme de champ du spectre expérimental. Parmi ces 77 %, nous avons jugé que les spectres simulés reproduisaient parfaitement le

signal expérimental dans 57 % des cas et que dans 20 % des cas, le spectre simulé présentait quelques différences par rapport au spectre expérimental. Des notions telles que “*reproduisent parfaitement*” ou “*reproduisent mal*” le spectre expérimental sont bien entendu subjectives mais l’ensemble des spectres simulés comparés aux spectres expérimentaux peut être trouvé en annexe D. Un exemple est de plus donné sur la figure 5.7. Celle-ci montre les spectres RPE expérimentaux de deux verres, ds 9 et ds 8 respectivement irradié aux β à $1,68 \times 10^9$ et $3,24 \times 10^6$ Gy ainsi que les spectres obtenus par simulation. Dans le cas du spectre RPE de ds 9, nous avons jugé que le spectre simulé reproduisait parfaitement le spectre RPE expérimental. Ce cas est donc repéré par un *F* dans le tableau 5.2. Au contraire, dans le cas du spectre RPE de ds 8, nous avons jugé que le spectre simulé reproduisait mal le spectre RPE expérimental. Les principales différences existant entre les deux spectres sont indiquées par des flèches. L’annexe F présente pour chaque échantillon et pour chaque dose, la décomposition en spectres élémentaires s_I , s_{II} et s_{III} renvoyés par le programme ZFSFIT des spectres RPE expérimentaux.

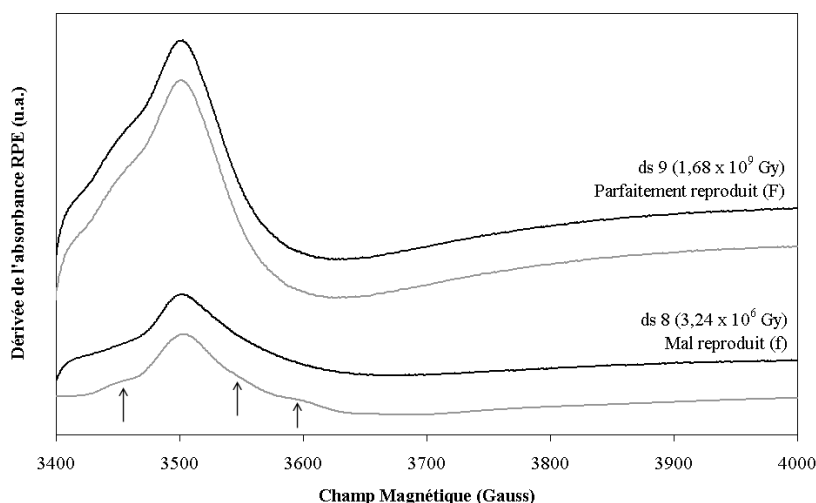


FIGURE 5.7 – Comparaison entre les spectres RPE expérimentaux (en noir) et les spectres RPE obtenus par simulation (en gris) dans deux cas, lorsque l’on a jugé que la simulation reproduisait parfaitement l’expérience et lorsque l’on a jugé que la simulation reproduisait mal l’expérience. Dans ce dernier cas, les flèches indiquent la position des principales différences observées entre le spectre simulé et le spectre expérimental.

En observant le tableau 5.2, il faut remarquer que, quelque soit l’échantillon, nous n’avons pas pu reproduire grâce au programme ZFSFIT les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les échantillons irradiés à la plus faible dose, $3,37 \times 10^5$ Gy. Par exemple, la figure 5.8 montre le spectre RPE expérimental de l’échantillon de verre ds 14 irradié à $3,37 \times 10^5$ Gy. Afin de bien mettre en évidence les différences, nous avons superposé à ce spectre expérimental le spectre obtenu par simulation suivant la procédure

décrite au paragraphe 2.4.6.1. Nous voyons immédiatement que le spectre simulé ne reproduit pas du tout le spectre expérimental.

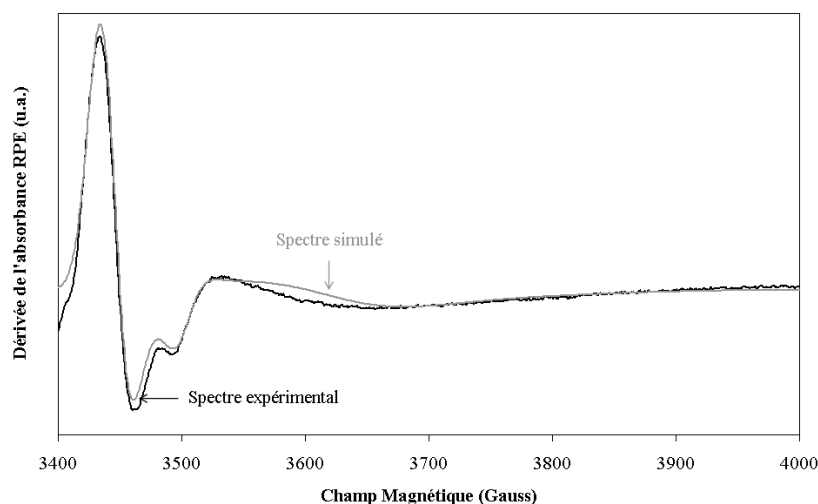


FIGURE 5.8 – Spectre RPE expérimental et spectre RPE simulé du verre ds 14 irradié aux β à $3,24 \times 10^6$ Gy.

Au cours de l'étude expérimentale par RPE, nous avons déjà remarqué qu'à cette dose, les spectres RPE étaient différents des spectres RPE enregistrés aux doses supérieures. Par exemple, nous avons remarqué sur le spectre de ds 8 irradié à $3,37 \times 10^5$ Gy (figure 4.5 page 78) l'absence d'un épaulement à $g = 1,963 \pm 0,003$ pourtant visible à plus forte dose. De plus, les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les échantillons irradiés aux plus faibles doses sont en général plus larges que les spectres RPE du Ti^{3+} formé dans les échantillons irradiés aux doses supérieures. Globalement, ces différences font qu'il devient impossible de reproduire le spectre RPE des échantillons irradiés aux plus faibles doses en utilisant une combinaison linéaire des spectres s_I , s_{II} et s_{III} ou simplement l'un de ces spectres élémentaires seul. Les différences constatées ainsi que l'impossibilité de reproduire les spectres par simulation nous amènent à conclure que les sites de Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 sont différents lorsque la dose est inférieure ou égale à 1×10^6 Gy. Cela rejoint les observations faites sur les défauts au paragraphe §4.6. Dans le cas où les échantillons sont irradiés β à des doses supérieures ou égales à 1×10^6 Gy, nous concluons au vu du tableau 5.2 que les spectres s_I , s_{II} et s_{III} sont pertinents. En revanche, une étude bien plus complète serait nécessaire pour conclure sur la nature exacte des sites de Ti^{3+} formé sous irradiation β à faible dose. Nous ne disposons pas ici d'assez d'éléments et tout au plus pouvons nous remarquer que plus la dose intégrée par l'échantillon est faible, plus l'intensité pic à pic du spectre RPE correspondant est faible. Par conséquent, plus la dose intégrée par l'échantillon est

faible, plus le rapport signal sur bruit du spectre RPE correspondant est faible. Et lorsque le rapport signal sur bruit diminue, il devient plus difficile de reproduire le spectre RPE par simulation. Cela peut contribuer à rendre les spectres RPE de nos échantillons irradiés à la plus faible dose plus difficile à reproduire par simulation que les spectres RPE des échantillons irradiés à des doses supérieures. Toutefois, l'intensité de nos spectres RPE a toujours été très largement supérieure au bruit de mesure et la diminution du rapport signal sur bruit en fonction de la dose intégrée par l'échantillon ne permet pas seul d'expliquer complètement pourquoi nous n'avons pas pu reproduire par simulation les spectres RPE des échantillons irradiés à la plus faible dose. Peut être pourrions nous aussi considérer l'existence d'intermédiaires réactionnels formés à faible dose.

Quoi qu'il en soit, nous concluons que les spectres s_I , s_{II} et s_{III} que nous avons identifiés sont pertinents pour reproduire nos spectres expérimentaux lorsque la dose intégrée est supérieure à $3,37 \times 10^5$ Gy. Nous allons maintenant pouvoir étudier l'évolution de la proportion de ces spectres ou de leur largeur en fonction de la dose intégrée ou du dopage en titane de l'échantillon.

5.2 Évolution du nombre de Ti^{3+} en fonction du dopage en titane

La figure 5.9 montre l'évolution du nombre total d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres silicatés $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ pour différentes doses comprises entre $3,27 \times 10^7$ Gy et $1,68 \times 10^9$ Gy.

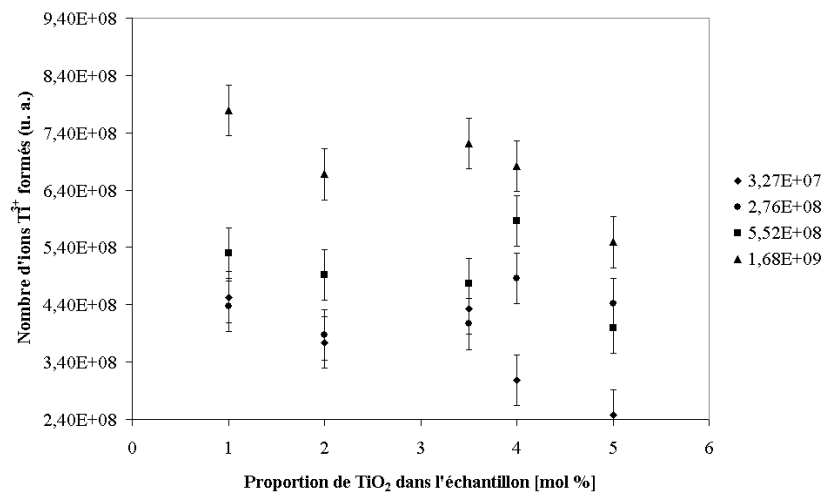


FIGURE 5.9 – Évolution du nombre relatif de Ti^{3+} dans les verres $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ en fonction de leur proportion de TiO_2 . Les échantillons ds 11 et ds 14 ne sont pas présentés.

En observant cette figure, nous voyons deux choses. Premièrement, comme nous l'avons déjà montré

précédemment, plus la dose intégrée par l'échantillon est grande, plus la quantité d'ions Ti^{3+} formés est grande. Deuxièmement, nous voyons que contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, plus la quantité de TiO_2 présente dans le verre est importante, moins la quantité de Ti^{3+} formée est importante. A priori, on s'attendait en effet au comportement opposé : plus la proportion de Ti^{4+} dans le verre est importante, plus on pourrait former de Ti^{3+} sous irradiation ionisante.

Nous pouvons proposer deux explications à ce comportement, respectivement basées sur les efficacités de réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} et sur la formation des défauts d'irradiation.

L'efficacité de réduction, que nous noterons k , peut être définie comme le rapport entre la quantité d'ions Ti^{3+} formés et la quantité d'ions Ti^{4+} présents dans le verre avant irradiation :

$$k = \frac{[Ti^{3+}]}{[Ti^{4+}]}$$

Cette définition ne s'applique bien entendu que pour les ions Ti^{4+} dans un même environnement de telle manière que tous les ions Ti^{4+} considérés possèdent la même capacité à être réduits en Ti^{3+} sous irradiation ionisante. A chacun des environnements de Ti^{4+} nous associons donc une efficacité de réduction différente. Lorsque un échantillon de verre silicaté sera irradié, la proportion d'ions Ti^{3+} formés dépendra donc de la proportion d'ions Ti^{4+} présents dans chacun des environnements mais aussi de l'efficacité de réduction de chacun de ces environnements. Pour expliquer le résultat que nous observons sur la figure 5.9, faisons alors le raisonnement suivant : supposons qu'avant leur irradiation l'ensemble des échantillons contiennent des ions $[IV]Ti^{4+}$ dans deux environnements appelés e_1 et e_2 caractérisés chacun par une efficacité de réduction k_1 et k_2 telles que $k_1 \gg k_2$. Supposons de plus que la proportion d'ions Ti^{4+} dans chacun de ces deux environnements dépende de la quantité de titane du verre¹. Supposons enfin que lorsque le dopage en titane est faible, l'échantillon contient majoritairement du titane dans l'environnement e_1 et minoritairement dans l'environnement e_2 (à gauche sur la figure 5.10). Sous irradiation β , les ions Ti^{4+} seront réduits en Ti^{3+} en fonction de l'efficacité de réduction de chaque environnement. Puisque $k_1 \gg k_2$ alors on formera une très faible quantité d'ions Ti^{3+} dans le site e_1 et une quantité légèrement plus importante d'ions Ti^{3+} dans le site e_2 . Considérons maintenant un échantillon contenant initialement beaucoup plus de titane réparti différemment du premier échantillon. Par exemple avec moins d'ions Ti^{4+} dans le site e_1 et beaucoup plus dans le site e_2 (à droite sur la figure 5.10). En appliquant les mêmes efficacités de réduction, on peut au final former *moins* de Ti^{3+} que dans le premier cas. On voit ainsi sur la figure 5.10 qu'après irradiation du deuxième échantillon, on obtient bien une

1. L'existence d'une dépendance entre la proportion en titane du verre et l'environnement des ions Ti^{4+} est un phénomène déjà couramment observé et documenté (cf. par exemple [7–9]).

quantité d'ions Ti^{3+} dans le site e_2 supérieure à la quantité d'ions Ti^{3+} formés dans le site e_2 dans le premier échantillon. En revanche la quantité *totale* d'ions Ti^{3+} formés est inférieure dans l'échantillon fortement dopé à celle formée dans l'échantillon faiblement dopé. Un tel mécanisme pourrait expliquer le résultat que nous avons obtenu par simulation. Ceci constitue donc notre première hypothèse.

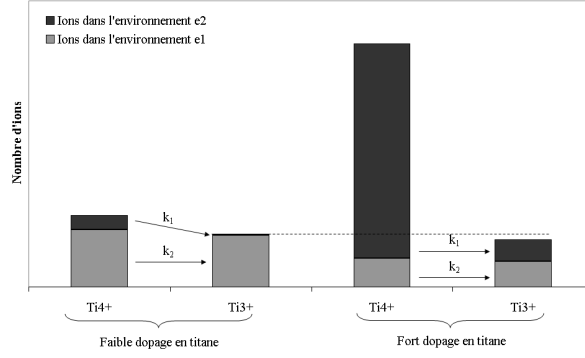


FIGURE 5.10 – Rôle des efficacités de réduction dans la formation des ions Ti^{3+} ; k_1 et k_2 sont les efficacités de réduction telles que $k_1 \gg k_2$.

La deuxième hypothèse s'appuie sur l'influence de la quantité de titane sur la formation des défauts d'irradiation. En effet, nous avons vu au paragraphe 4.6.3 que, pour une dose donnée, plus le dopage en titane de l'échantillon était fort, moins la quantité de défauts d'irradiation formés était importante. Sachant cela, nous pouvons alors supposer que les ions Ti^{3+} dont nous observons le spectre en RPE sont formés par un ion Ti^{4+} comportant dans son environnement immédiat une charge appartenant à un défaut d'irradiation. Suivant cette hypothèse, les ions Ti^{3+} engendrant les spectres RPE que nous observons seraient en réalité des couples $\{\text{Ti}^{4+}; e^-\}$. Suivant ce processus, pour une dose donnée, moins la quantité de défauts d'irradiation formés est importante, moins la quantité d'ions Ti^{3+} observés est importante. Puisque l'augmentation de la concentration en titane limite la formation des défauts d'irradiation alors plus le dopage en titane de l'échantillon sera important, moins le nombre d'ions Ti^{3+} formés sera important. Ce processus pourrait expliquer le comportement que nous observons sur la figure 5.9 mais nous ne pouvons pas ici conclure sur la validité de chacune de ces hypothèses.

5.3 Évolution du nombre de Ti^{3+} en fonction de la dose

Après avoir traité l'influence du dopage en titane sur la quantité d'ions Ti^{3+} formés, nous allons maintenant présenter l'influence de la dose intégrée par l'échantillon. Nous commencerons par observer le nombre de Ti^{3+} total puis nous présenterons l'évolution du nombre de Ti^{3+} dans chacun des sites s_I ,

s_{II} et s_{III} .

5.3.1 Évolution du nombre total de Ti^{3+} formés sous irradiation

La figure 5.11 montre l'évolution du nombre total de Ti^{3+} formés dans chacun de nos échantillons lorsque la dose augmente de $3,24 \times 10^6$ à $1,6 \times 10^9$ Gy.

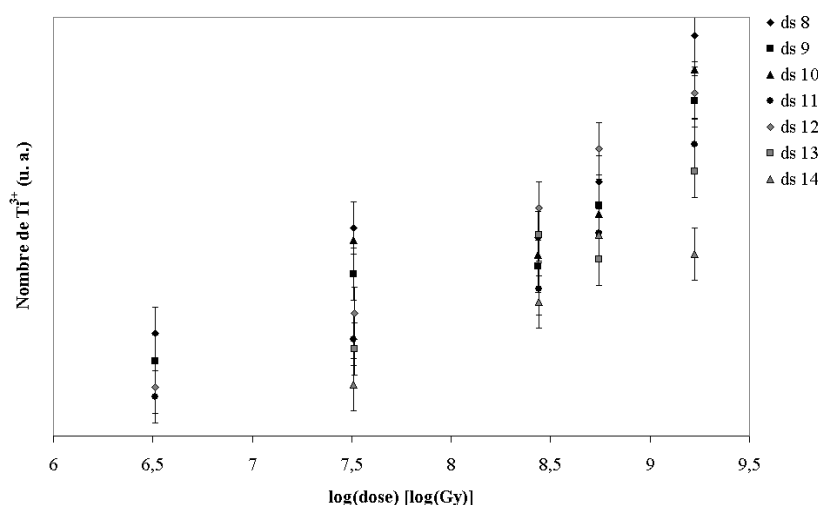


FIGURE 5.11 – Évolution de la concentration en ions Ti^{3+} dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 lorsque la dose intégrée augmente de $3,24 \times 10^6$ Gy à $1,69 \times 10^9$ Gy.

Pour tracer ce graphique, nous avons calculé l'aire se trouvant sous l'intégrale du signal simulé. Comme on pouvait s'y attendre et comme nous l'avons évoqué lors de l'étude par RPE expérimentale, le nombre de Ti^{3+} produits augmente en fonction de la dose intégrée. Ce comportement est ici vérifié pour tous les échantillons étudiés et sur tout le domaine de dose, depuis $3,24 \times 10^6$ Gy jusqu'à $1,68 \times 10^9$ Gy. Dans la littérature, de nombreux travaux ont montré un comportement similaire verres silicatés irradiés de différentes façons. Par exemple, S. Arafa observe que l'intensité de la raie attribuée à Ti^{3+} dans un verre B_2O_3 - TiO_2 irradié aux rayons X augmente avec le temps d'irradiation [10]. Dans notre cas, nous pouvons simplement souligner que le nombre de Ti^{3+} formés est en première approximation fonction du logarithme décimal de la dose intégrée. Il serait maintenant intéressant de connaître l'évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans les différents sites présents dans le verre afin de mettre en évidence un éventuel processus de transformation des ions Ti^{3+} d'un site à l'autre. C'est ce que nous allons voir dans les deux prochains paragraphes.

5.3.2 Évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans les sites s_I , s_{II} et s_{III}

Comme nous l'avons déjà montré dans la partie précédente, le site s_I est un site que nous n'avons observé que dans deux échantillons, ds 11 et ds 14. À partir de ces deux échantillons, nous avons tracé la figure 5.12 qui présente tout d'abord l'évolution du nombre relatif d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_I en fonction de la dose totale intégrée par l'échantillon. Ensuite, nous avons représenté cette fois-ci pour l'ensemble des échantillons l'évolution du nombre relatif d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} et s_{III} . Tous les graphiques sont à la même échelle. Soulignons que nous représentons ici le nombre *relatif* d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des sites, c'est à dire le nombre d'ions Ti^{3+} participant au signal RPE que nous mesurons. Pour obtenir le nombre *absolu* d'ions Ti^{3+} formés, il faudrait comparer les aires des courbes d'absorbance de nos échantillons avec les aires des courbes d'absorbance d'échantillons de référence telles que la DPPH [1].

Sur la figure 5.12, remarquons tout d'abord que, quelque soit l'échantillon considéré, la proportion d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{III} est bien supérieure à la proportion d'ions Ti^{3+} formés dans les sites s_I ou s_{II} . Ensuite, nous voyons que dans le cas de ds 11 et ds 14, le nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I reste quasiment constant ou semble légèrement diminuer lorsque la dose augmente de $3,23 \times 10^7$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy. L'absence d'un point à $2,24 \times 10^6$ Gy pour l'échantillon ds 14 résulte des difficultés à reproduire les spectres RPE correspondant aux plus faibles doses (cf. tableau 5.1.4) et rend plus difficile l'observation d'une tendance sur toute le domaine de dose étudié. Quoiqu'il en soit, nous reviendrons plus précisément sur le comportement de ds 11 et ds 14 juste après. Pour l'instant, nous pouvons observer que le nombre relatif d'ions Ti^{3+} dans le site s_{II} augmente pour l'ensemble des échantillons lorsque la dose augmente de $3,24 \times 10^6$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy. Le nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_{III} suit une évolution similaire mais augmente beaucoup plus vite que le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} . Nous concluons donc que l'efficacité de réduction du site s_{III} est bien supérieure à l'efficacité de réduction du site s_{II} , elle même supérieure à l'efficacité de réduction du site s_I .

Pour terminer, revenons sur le cas particulier de ds 11 et ds 14. La figure 5.13 montre l'évolution du nombre relatif d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des sites s_I , s_{II} et s_{III} lorsque la dose augmente dans les échantillons ds 11 et ds 14. Les droites en pointillés représentent les droites de tendance.

Dans les deux cas nous voyons que, comme nous l'avons déjà indiqué, le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{III} est bien supérieur au nombre d'ions Ti^{3+} formés dans les sites s_I et s_{II} . Nous voyons dans le cas de ds 11 que le nombre de Ti^{3+} formés dans le site s_I reste quasiment constant alors que le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} augmente légèrement. Dans le cas de ds 14 au contraire, nous voyons que le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_I diminue lorsque la dose augmente alors que

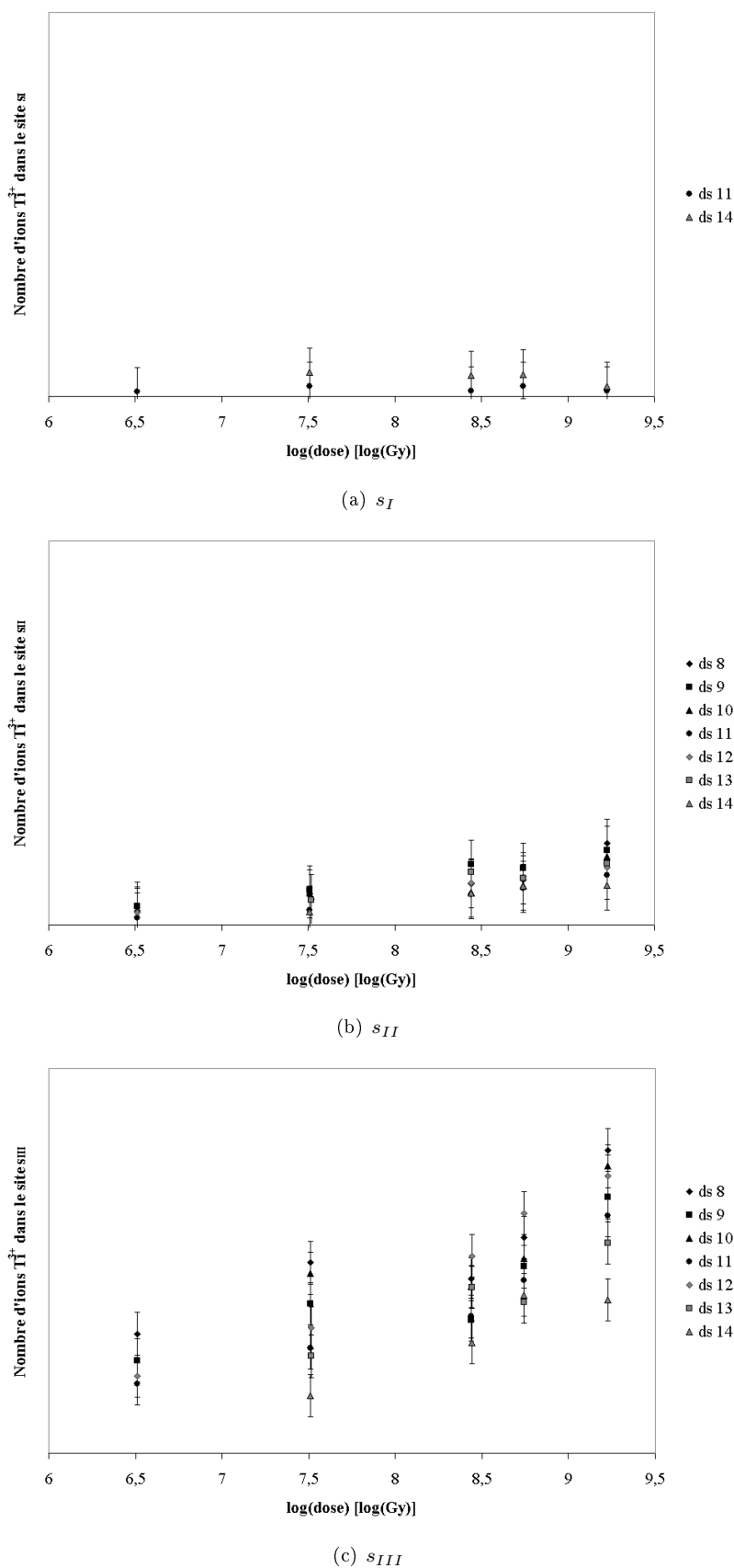


FIGURE 5.12 – Évolution du nombre relatifs d'ions Ti^{3+} formés dans les sites s_I , s_{II} et s_{III} en fonction de la dose intégrée par l'échantillon. Les échelles des trois graphiques sont identiques.

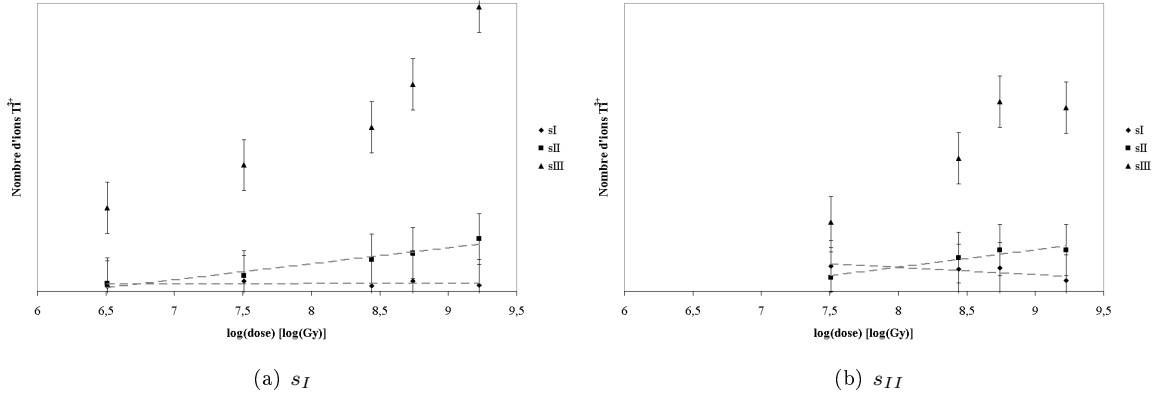


FIGURE 5.13 – Évolution du nombre relatifs d'ions Ti^{3+} formés dans les sites s_I , s_{II} et s_{III} en fonction de la dose intégrée par l'échantillon pour les échantillons ds 11 et ds 14. Les échelles des graphiques sont identiques et les droites en pointillés représentent les droites de tendance. Les équations de ces droites et leurs coefficients de corrélation sont donnés dans le texte.

le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} augmente. En traçant les droites de tendance du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans chacun de ces deux sites nous obtenons :

$$\begin{aligned} \text{ds 11} \left\{ \begin{array}{l} s_I : \quad y = +0,6 \cdot 10^7 x + 8 \cdot 10^6 \quad R^2 = 0,019 \\ s_{II} : \quad y = +3,0 \cdot 10^7 x - 2 \cdot 10^8 \quad R^2 = 0,944 \end{array} \right. \\ \text{ds 14} \left\{ \begin{array}{l} s_I : \quad y = -1,0 \cdot 10^7 x + 1 \cdot 10^8 \quad R^2 = 0,620 \\ s_{II} : \quad y = +3,0 \cdot 10^7 x - 2 \cdot 10^8 \quad R^2 = 0,925 \end{array} \right. \end{aligned}$$

où y est le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site considéré, x le logarithme décimal de la dose intégrée et R^2 le coefficient de corrélation. Nous avons alors deux résultats très importants. Tout d'abord, l'équation définissant la droite de tendance de la formation des ions Ti^{3+} dans le site s_{II} est identique dans les échantillons ds 11 et ds 14. Cela signifie que les possibilités de réduction du site s_{II} sont identiques dans les deux échantillons qui ont pourtant des compositions chimiques différentes. Deuxième résultat important : dans le cas de l'échantillon ds 14, les coefficients directeurs des deux droites sont du même ordre de grandeur et opposés. On peut donc supposer qu'il existe un processus de transformation sous irradiation du site s_I vers le site s_{II} . Ce résultat accrédirait alors l'attribution du site s_I à un $^{VI}\text{Ti}^{3+}$ et du site s_{II} à un $^{IV}\text{Ti}^{3+}$ sous forme de bi-pyramide. Le processus de transformation serait lui lié à la migration des oxygènes sous irradiation.

Nous devons toutefois nuancer ce résultat par quatre remarques. Premièrement, il peut sembler paradoxal que nous n'observions ce processus que dans le cas de ds 14 et pas dans le cas de ds 11. Cela pourrait

s'expliquer par la différence de rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ des deux échantillons. On peut supposer par exemple que la plus grande quantité d'alcalins disponible dans ds 14 autorise les transformations d'un site à l'autre. Au contraire, dans ds 11, cette quantité d'alcalins est plus faible et les possibilités de transformation d'un site à l'autre sont alors plus limitées. Deuxièmement, on peut aussi imaginer que le processus de transformation d'un site à l'autre n'est pas linéaire et qu'il ne se produit par exemple que pour les plus fortes doses. L'utilisation d'une droite de tendance lisserait l'image que nous avons de ce phénomène et fausserait donc légèrement l'interprétation que nous faisons dans le cas de ds 11. Troisièmement, il faut souligner que nous travaillons ici sur très peu de points : 5 par site pour ds 11 et seulement 4 par site pour ds 14. Bien que ces points soient répartis sur un très large domaine de dose, environ quatre ordres de grandeur, il faut toutefois faire attention lorsqu'on interprète les données. Enfin, nous devons noter que les coefficients de corrélations associés à ces droites de tendance sont faibles, en particulier dans le cas de la droite de tendance du site s_I dans ds 11. Cela expliquerait d'ailleurs peut être pourquoi nous n'observons pas le même comportement pour le site s_I dans ds 11 que dans ds 14. Face à ces remarques nous devons donc simplement considérer que la simulation nous apporte un indice sur une possible transformation d'un site s_I vers un site s_{II} sous irradiation. En aucun cas en l'état actuel des données dont nous disposons, nous ne pouvons définitivement conclure.

5.3.3 Comparaison avec les proportions de Ti^{4+} publiées dans la littérature

Lorsque nous avons défini la composition des échantillons que nous allons synthétiser, nous avons pris soin de choisir certaines compositions déjà étudiées dans la littérature. En procédant ainsi, nous avons accès à des informations sur l'environnement et les proportions de l'ion Ti^{4+} dans les verres que nous avons étudiés. Nous allons donc maintenant essayer d'établir un lien entre les informations apportées par la littérature et les quantités et l'évolution des quantités d'ions Ti^{3+} que nous observons.

Les échantillons ds 8 et ds 9 ont été étudiés² par spectroscopie XANES par F. Farges [8]. Ses travaux montrent que les ions Ti^{4+} existent dans les verres silicatés dans trois environnements différents ($[IV]Ti^{4+}$, $[V]Ti^{4+}$ et $[VI]Ti^{4+}$) dont les proportions, quantifiées à $\pm 10\%$ près, sont données dans le tableau 5.3 :

Echantillon	$[IV]Ti^{4+}$	$[V]Ti^{4+}$	$[VI]Ti^{4+}$
ds 8	-	85	15
ds 9	-	80	20

TABLEAU 5.3 – Pourcentages, à $\pm 10\%$ près, des différents environnements de l'ion Ti^{4+} dans les échantillons ds 8 et ds 9 d'après les travaux de F. Farges [8].

2. Dans les travaux de F. Farges [8], les échantillons ds 8 et ds 9 sont respectivement appelés NTS 76.04 et NTS 78.02.

Dans ces deux échantillons, le Ti^{4+} n'existe selon F. Farges que dans deux environnements différents : $[\text{V}]\text{Ti}^{4+}$ (dominant) et $[\text{VI}]\text{Ti}^{4+}$. Or, grâce à la simulation de spectre RPE, nous avons observé qu'il existait dans les échantillons ds 8 et ds 9 irradiés β deux sites distincts de l'ion Ti^{3+} : s_{II} et s_{III} . Nous avons présenté l'évolution de leurs proportions relatives en fonction de la dose intégrée dans le paragraphe 5.3.2. A partir de ces résultats, le tableau 5.4 présente les domaines de proportion des sites s_{II} et s_{III} formés dans les échantillons ds 8 et ds 9 irradiés β de $3,24 \times 10^6$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy :

Echantillon	s_{II}	s_{III}
ds 8	10 \sim 20	80 \sim 90
ds 9	20 \sim 30	70 \sim 80

TABLEAU 5.4 – Domaines de proportions (en %), des ions Ti^{3+} dans les sites s_{II} et s_{III} d'après les travaux de simulation de spectre RPE.

Si nous faisons l'hypothèse d'une réduction directe sous irradiation β des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} et que nous comparons les tableaux 5.3 et 5.4, nous concluons que les ions Ti^{3+} dans le site s_{II} sont des ions Ti^{3+} en coordinence VI ($[\text{VI}]\text{Ti}^{3+}$) et que les ions Ti^{3+} dans le site s_{III} sont des ions Ti^{3+} en coordinence V ($[\text{V}]\text{Ti}^{3+}$). Cette comparaison entre résultats obtenus par simulation et résultats issus de la bibliographie nous donne donc nouvel élément très important pour identifier l'environnement de l'ion Ti^{3+} pour chacun des sites observés. Toutefois, nous devons nuancer cette attribution par plusieurs remarques. Tout d'abord, rappelons que nous avons fait ici l'hypothèse la plus simple, celle d'une réduction directe de Ti^{4+} à Ti^{3+} . Ensuite, il faut souligner que l'attribution que nous faisons ici va à priori à l'encontre de l'un des résultats que nous avons obtenu lors de notre étude par RPE expérimentale. En effet, nous avons montré à cette occasion en observant les modifications du spectre RPE à forte dose et lors du vieillissement que l'environnement du site s_I possédait une coordinence supérieure à la coordinence des environnements des sites s_{II} et s_{III} . Selon ce résultat, si en comparant les tableaux 5.3 et 5.4 nous attribuons le site s_{II} à un $[\text{VI}]\text{Ti}^{3+}$ alors cela implique que les ions Ti^{3+} dans le site s_I ont une coordinence supérieure ou égale à VII. Bien que nous ayons déjà signalé dans certains cas l'existence de coordinences de l'ion Ti^{3+} supérieures à VI (cf. par exemple les travaux de J. Grunwaldt *et al.* [11]), il n'y a à notre connaissance aucune mention dans la bibliographie d'un composé contenant des ions Ti^{3+} ou Ti^{4+} en coordinence VII. Cette solution semble donc fautive. Pour lever cette ambiguïté, nous avons deux solutions. Premièrement, nous pouvons supposer que le site s_{II} correspond à des ions $[\text{VI}]\text{Ti}^{3+}$ ou $[\text{V}]\text{Ti}^{3+}$ mais présentant cette fois-ci une distorsion différente de celle des sites s_I ou s_{III} . Rappelons en effet que la RPE est une méthode expérimentale permettant avant tout de voir les distorsions de l'environnement des ions paramagnétiques et non pas directement la géométrie d'un environnement. Puisque $g_x \neq g_y \neq g_z$,

la distorsion ici considérée serait rhombique. Deuxièmement, nous pouvons supposer que le site s_{II} est un site dans lesquels les ions Ti^{3+} sont entourés de cinq anions O^{2-} disposés suivant une bi-pyramide, i.e. suivant un octaèdre dont l'un des oxygènes serait remplacé par une lacune d'oxygène. Mais selon F. Farges, des ions $[V]Ti^{4+}$ sous forme de bi-pyramide ne sont que très rarement observés et considérer cet environnement ne permet pas à F. Farges de correctement reproduire les spectres XANES qu'il enregistre. La comparaison des différentes proportions d'ions Ti^{3+} avec les proportions d'ions Ti^{4+} observées dans la littérature nous permet donc de proposer des environnements pour les sites s_I , s_{III} et de façon moins précise, pour s_{II} . Nous y reviendrons lors de la discussion.

Pour l'instant, voyons les cas de ds 11, ds 12 et ds 13. Des échantillons de composition identiques à ces trois échantillons ont été étudiés³ par spectroscopie Raman à différentes températures par B. Mysen et D. Neuville [12]. Comme F. Farges, ces auteurs considèrent également la possible existence de trois environnements différents de l'ion Ti^{4+} ($[IV]Ti^{4+}$, $[V]Ti^{4+}$ et $[VI]Ti^{4+}$). Ils montrent alors que les trois échantillons ds 11, ds 12 et ds 13 contiennent quasi-exclusivement des ions $[VI]Ti^{4+}$ et une proportion négligeable d'ions $[IV]Ti^{4+}$. Leur raisonnement se base notamment sur les valeurs du rapport $\frac{NBO}{T}$ des différents verres et donc sur le rôle modificateur ou formateur de réseau des unités structurales contenant les ions Ti^{4+} . Ils soulignent que dans ce raisonnement, la coordinence du Ti^{4+} importe peu pourvu que l'unité structurale considérée possède effectivement un rôle modificateur. Or, nous avons vu que les ions $[V]Ti^{3+}$ possédaient effectivement un caractère formateur mais aussi un caractère de modificateur de réseau (cf. §3.1). B. Mysen et D. Neuville parlent donc d'ions $[VI]Ti^{4+}$ [12] mais, comme ils l'indiquent eux-même, cela peut en réalité faire référence à des ions $[VI]Ti^{4+}$ ou $[V]Ti^{4+}$. Par conséquent, nous pouvons penser que les échantillons ds 11, ds 12 et ds 13 contiennent des ions $[V]Ti^{4+}$ et $[VI]Ti^{4+}$ mais pas d'ions $[IV]Ti^{4+}$. Cela rejoint les travaux de F. Farges présentés précédemment. Si nous supposons toujours une réduction directe de Ti^{4+} à Ti^{3+} , les travaux de B. Mysen et D. Neuville nous permettent d'ores et déjà d'éliminer l'hypothèse de la présence de $[IV]Ti^{3+}$ dans nos échantillons.

Ensuite, remarquons que dans les échantillons ds 11, ds 12 et ds 13 irradiés β , nous observons trois sites différents de Ti^{3+} alors que B. Mysen et D. Neuville n'observent eux que deux coordinences différentes de l'ion Ti^{4+} . Cela peut s'expliquer si dans notre cas deux des sites observés correspondent tous deux à la même coordinence mais dans des géométries ou des distorsions différentes. Par exemple, nous pourrions considérer le cas de la coordinence V sous forme de pyramide à base carrée et de bi-pyramide trigonale. Nous pourrions aussi considérer le cas d'une coordinence VI sous forme d'octaèdre régulier et d'une seconde coordinence VI sous forme d'octaèdre très distordu.

3. Dans les travaux de B. Mysen et D. Neuville, les échantillons ds 11, ds 12 et ds 13 sont respectivement appelés NST01, NST035 et NST05 [12].

Pour être plus précis, B. Mysen et D. Neuville montrent que la proportion de « $[V]Ti^{4+}$ »⁴ diminue lorsque le dopage en titane augmente. Selon leurs travaux, ds 11 est donc l'échantillon contenant le plus de « $[V]Ti^{4+}$ » (au sens de B. Mysen et D. Neuville) suivi de ds 12 et ds 13. En reprenant notre argument précédent, nous concluons donc qu'en réalité l'échantillon ds 11 contient la plus grande proportion de $[V]Ti^{4+}$ et/ou $[VI]Ti^{4+}$ suivi de ds 12 puis ds 13. Rappelons alors que l'échantillon ds 11 est l'échantillon contenant le plus fort rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et qu'après lui viennent les échantillons ds 12 et ds 13. Il sera donc plus facile de former dans ds 11 des sites de Ti^{3+} nécessitant un grand nombre de compensateurs de charges tels que $[V]Ti^{3+}$ que des sites $[VI]Ti^{3+}$. Par ailleurs, nous avons déjà attribué les sites s_{II} et s_{III} à des ions $[V]Ti^{3+}$. En nous appuyant sur les travaux de B. Mysen et D. Neuville, nous proposons donc ici d'attribuer le site s_I à des ions $[VI]Ti^{3+}$ et les sites s_{II} et s_{III} à des ions $[V]Ti^{3+}$.

Globalement, l'utilisation des études publiées dans la littérature nous donne des éléments supplémentaires pour identifier l'environnement des ions Ti^{3+} dans les verres silicatés $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradiés β . Nous allons maintenant voir comment évoluent en fonction de la dose intégrée les largeurs anisotropes associées à ces sites.

5.4 Évolution des largeurs s_1 et s_2 en fonction de la dose

Rappelons tout d'abord que nous avons par convention choisi pour tous les sites une largeur anisotrope s_3 nulle et que le site s_I ne présente aucune largeur anisotrope. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons donc maintenant présenter l'évolution des largeurs anisotropes s_1 et s_2 pour les sites s_{II} et s_{III} .

5.4.1 Site s_{II}

La figure 5.14 montre à gauche l'évolution pour tous les échantillons de verre silicaté irradié β de la largeur s_1 du site s_{II} en fonction du logarithme de la dose intégrée par l'échantillon. A droite se trouve de la même façon l'évolution de la largeur s_2 du site s_{II} .

Nous voyons tout d'abord que, globalement, les largeurs s_1 et s_2 augmentent lorsque la dose intégrée augmente de $3,24 \times 10^6$ à $2,75 \times 10^8$ Gy puis restent quasiment constantes lorsque la dose dépasse $2,75 \times 10^8$ Gy. Les deux largeurs sont du même ordre de grandeur mais la largeur s_1 est légèrement supérieure à la largeur s_2 .

L'augmentation puis la stabilisation des largeurs s_1 et s_2 montre que les ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} ont un environnement de plus en plus distribué autour d'un site moyen. Lorsque la dose dépasse $2,75 \times 10^8$ Gy, la variabilité de l'environnement de l'ion Ti^{3+} n'augmente plus. On pourrait alors faire

4. C'est à dire d'ions Ti^{4+} ayant un rôle de modificateur en coordinence V ou VI.

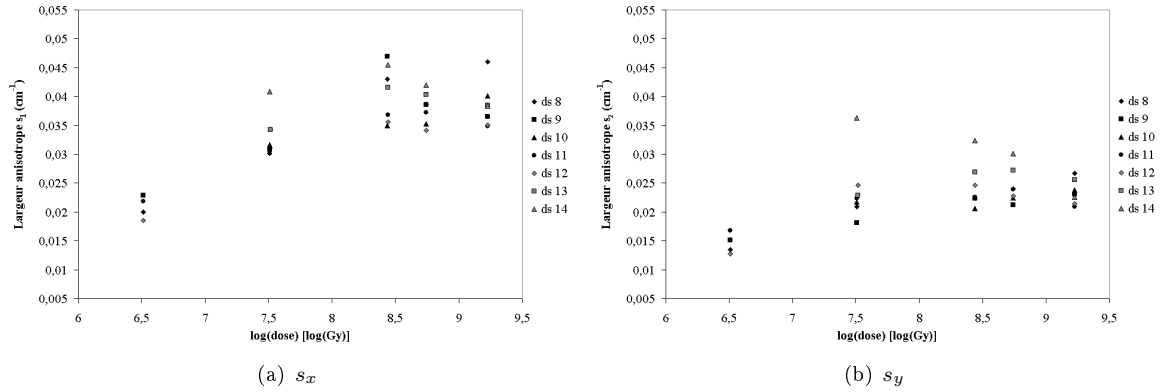


FIGURE 5.14 – Évolution, en fonction de la dose intégrée par les échantillons, des largeurs s_1 et s_2 du site s_{II} dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 irradiés β .

deux hypothèses. Premièrement, on peut penser que lorsque l'irradiation démarre on commence par réduire en Ti^{3+} les ions Ti^{4+} présentant l'environnement le plus propice à la réduction. Lorsque la dose augmente, on continue le processus en réduisant des ions présents dans des environnements de moins en moins propices à la réduction. Deuxièmement on peut penser qu'au début de l'irradiation on forme des ions Ti^{3+} par réduction des ions Ti^{4+} . Lorsque la dose augmente, l'irradiation induit des modifications de la matrice vitreuse qui se traduisent par des modifications de l'environnement des ions Ti^{3+} . Autrement dit, plus on irradie, plus on déforme l'environnement des ions Ti^{3+} formés. Pour trancher entre ces deux hypothèses, il suffit de se souvenir que la proportion d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} augmente lorsque la dose intégrée augmente (figure 5.3.2). Selon la deuxième hypothèse, le nombre de Ti^{3+} formés dans le site s_{II} ne devrait pas augmenter. Cette seconde hypothèse est donc invalide et nous devons donc retenir la première hypothèse. Nous concluons donc que, lorsque la dose augmente, on forme de plus en plus d'ions Ti^{3+} dans le site s_{II} et l'environnement des ions Ti^{3+} formés est de plus en plus varié. Le fait que les largeurs s_1 et s_2 n'augmentent plus lorsque la dose dépasse $2,75 \times 10^8$ Gy peut alors s'interpréter comme l'existence d'une distorsion maximum de l'environnement des ions Ti^{3+} formés dans le site s_{II} .

Ensuite, il faut souligner que les deux largeurs s_1 et s_2 évoluent lorsque la dose augmente. Cela signifie donc que la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} formés n'a pas lieu dans une direction privilégiée. Nous verrons dans le prochain paragraphe que cette situation n'est pas la même dans le cas des ions Ti^{3+} formés dans le site s_{III} .

Pour terminer, remarquons le comportement de la largeur s_2 des ions Ti^{3+} formés dans l'échantillon ds 14. Bien que le point correspondant à la dose la plus faible n'ait pu être obtenu, nous voyons que globalement la largeur s_2 dans ce cas semble diminuer lorsque la dose augmente, c'est à dire suivre un

comportement opposé au comportement observé pour les autres échantillons. Pour expliquer cela, il faut rappeler que l'échantillon ds 14 est l'un des échantillons dont le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est le plus fort. Or il a été montré [13] que sous irradiation il existait une migration des alcalins. Cela pourrait ici entraîner un départ des charges servant à la compensation de l'environnement des ions Ti^{3+} . Les environnements de type s_{II} les plus distordus n'ont donc plus assez de compensateurs pour exister et la largeur s_y , i.e. la distribution des environnements, diminue.

5.4.2 Site s_{III}

La figure 5.15 présente l'évolution des largeurs s_1 et s_2 du site s_{III} lorsque la dose intégrée par les échantillons de verre silicaté $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ augmente.

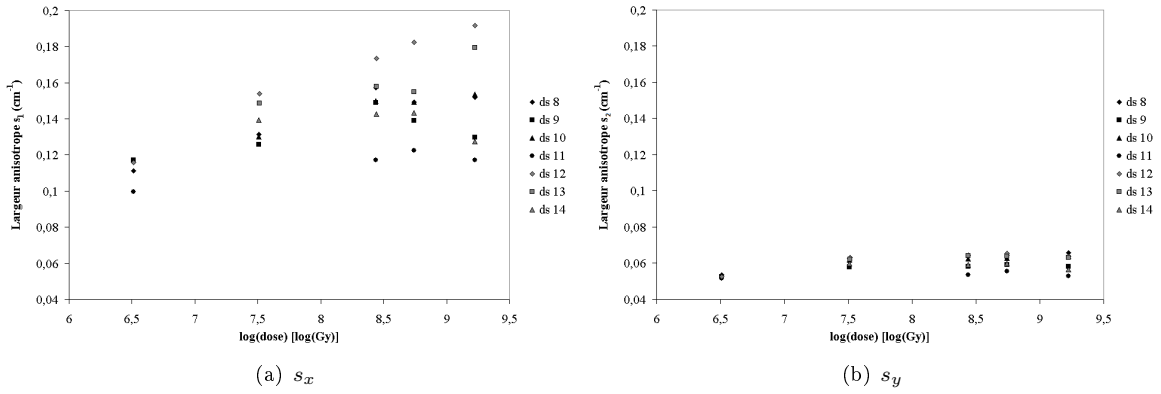


FIGURE 5.15 – Évolution, en fonction de la dose intégrée par les échantillons, des largeurs s_x et s_y du site s_{III} dans les verres $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradiés β .

De façon générale, nous voyons tout d'abord que les largeurs s_1 et s_2 sont comparables, entre $0,1\text{ cm}^{-1}$ et $0,2\text{ cm}^{-1}$ pour s_1 et légèrement inférieure à $0,1\text{ cm}^{-1}$ pour s_2 . Elles sont toutefois environ deux fois plus grandes que les largeurs s_1 et s_2 du site s_{II} . Ensuite, nous voyons que lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente, la largeur anisotrope s_1 du site s_{III} augmente. Plus précisément, lorsque la dose augmente de $3,4 \times 10^6$ à $2,75 \times 10^8$ Gy, la largeur s_1 augmente de la même façon pour tous les échantillons. Lorsque la dose dépasse $2,75 \times 10^8$ Gy, la largeur s_1 augmente encore mais on observe une forte dispersion en fonction de l'échantillon. Globalement, les échantillon dont le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est faible voient leur largeur s_1 continuer à augmenter. C'est par exemple le cas de ds 12 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 20$) ou ds 13 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 16$). En revanche, les échantillons dont le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ est plus élevé tels que ds 11 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 68$) ou ds 14 ($\frac{[Na]}{[Ti]} = 80$) voient leur largeur s_1 diminuer. Si nous passons maintenant sur la partie droite de la figure 5.15, nous voyons au contraire de la largeur s_1 , que la largeur s_2 reste constante.

Comme précédemment, nous pouvons relier ces largeurs anisotropes à l'amplitude de variation de l'environnement des ions Ti^{3+} formés dans le site s_{III} . L'existence de deux comportements différents pour les deux largeurs s_1 et s_2 traduit alors l'existence d'une direction privilégiée de variabilité de l'environnement de l'ion Ti^{3+} formé dans le site s_{III} . Dans cette direction privilégiée, l'environnement de l'ion offre plus de latitude de variation que dans les deux autres directions.

5.5 Calcul des niveaux d'énergie associés aux valeurs de g

5.5.1 Site s_I

Nos différents résultats indiquent que le site s_I pouvait être attribué à un ion Ti^{3+} en coordination VI. Dans le cas présent, nous avons de plus vu que le spectre RPE des ions Ti^{3+} était caractérisé par $g_x = g_y \neq g_z$ et nous en avons conclu que le site s_I était soumis à une distorsion lui conférant une symétrie axiale, i.e. que s_I est un octaèdre comprimé ou allongé suivant un axe particulier que nous noterons e_3 . L'éclatement des niveaux d'énergie résultant de cette distorsion est bien connu et peut être séparé en deux cas correspondant respectivement à un octaèdre comprimé ou allongé (figure 5.16).

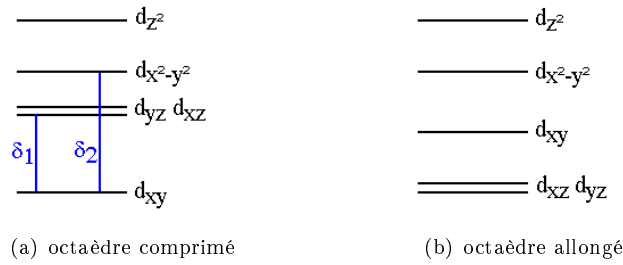


FIGURE 5.16 – Éclatement des niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} présent dans une octaèdre d'anions O^{2-} .

On peut alors appliquer le formalisme de M. Pryce [14] pour essayer de déterminer une relation entre ces niveaux d'énergie et les valeurs de g . Toutefois, celui-ci ne s'applique que si le niveau fondamental est un singulet [1, 14]. Autrement dit, nous ne pouvons pas appliquer ici cette méthode de calcul que dans le cas où l'octaèdre d'anions O^{2-} est allongé. Nous pourrions contourner ce problème en supposant que le site s_I est de surcroît soumis à une distorsion rhombique qui entrainerait une levée de dégénérescence du doublet fondamental. Toutefois, cette hypothèse n'est pas soutenable ici dans la mesure où nous avons vu par spectroscopie RPE d'une part que $g_x = g_y \neq g_z$ et que d'autre part le spectre RPE du site s_I ne comportait pas de largeur anisotrope, c'est à dire que le phénomène de distribution de l'environnement autour d'un environnement moyen était assez faible pour ne pas apparaître sur le spectre RPE. Nous

concluons donc que nous sommes ici dans l'impossibilité de déterminer une relation entre les niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+} et les valeurs de g de son spectre RPE dans le cas où l'octaèdre d'anions O^{2-} est allongé suivant un axe particulier.

Dans le cas d'un octaèdre comprimé en revanche, la méthode de M. Pryce est applicable, le résultat est bien connu et a déjà été utilisé dans de nombreuses études dans la littérature (cf. par exemple [15–17]). En effet, on peut montrer dans ce cas que au premier ordre :

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_1} \quad (5.1)$$

$$g_{//} = g_e - \frac{8\lambda}{\delta_2} \quad (5.2)$$

où g_e est le facteur g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$), λ est le paramètre de couplage spin orbite de l'ion Ti^{3+} libre ($\lambda = 154 \text{ cm}^{-1}$ [18]) et δ_1 et δ_2 sont les différences entre niveaux d'énergie tels que définis sur la figure 5.16. On en tire alors très facilement l'expression des niveaux d'énergie en fonction des valeurs de g :

$$\delta_1 = \frac{2\lambda}{g_e - g_{\perp}} \quad (5.3)$$

$$\delta_2 = \frac{8\lambda}{g_e - g_{//}} \quad (5.4)$$

En prenant les valeurs que nous avons déterminés grâce à la simulation ($g_{\perp} = 1,970$ et $g_{//} = 1,939$), on a immédiatement :

$$\delta_1 = 9535 \text{ cm}^{-1} \quad (5.5)$$

$$\delta_2 = 19462 \text{ cm}^{-1} \quad (5.6)$$

Nous retenons pour l'instant ces valeurs mais nous les comparerons plus tard aux énergie des bandes d'absorption de nos échantillons.

5.5.2 Site s_{II}

Nous avons vu que le site s_{II} était un site de distorsion rhombique caractérisé par $g_x \neq g_y \neq g_z$. Sur la base de l'ensemble de nos observations, nous avons proposé de relier le site s_{II} à un environnement de coordinence V sous forme d'une bi-pyramide trigonale, c'est à dire sous la forme d'un octaèdre dont l'un des sommets serait manquant. Il n'existe pas à notre connaissance de travaux donnant directement la relation entre les valeurs de g et les niveaux d'énergie d'un ion métallique dans ce cas. Toutefois, nous allons montrer ici comment il est possible, sous quelques hypothèses, d'établir une telle relation.

Commençons par exposer l'éclatement des niveaux d'énergie. Dans la littérature, A. Rossi et R. Hoffman ont calculé de façon générale [19] les niveaux d'énergie des orbitales d d'un ion métallique entouré d'une bi-pyramide trigonale d'anions O^{2-} . La figure 5.17 montre le résultat de leurs calculs.

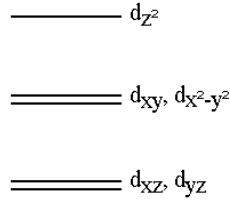


FIGURE 5.17 – Éclatement des niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} présent dans une bi-pyramide trigonale (d'après [19]).

Nous voyons sur cette figure que le niveau fondamental est doublement dégénéré et regroupe les niveaux d'énergie associés aux orbitales d_{xz} et d_{yz} . Au dessus du niveau fondamental se trouve tout d'abord un groupe de deux niveaux d'énergie dégénérés, d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Enfin, à plus haute énergie se trouve le niveau d'énergie associé à la dernière orbitale disponible : d_{z^2} .

Puisque le niveau fondamental est doublement dégénéré, nous ne pouvons à priori pas appliquer le formalisme de M. Pryce. Pour lever ce problème rappelons que les ions Ti^{3+} dans le site s_{II} sont soumis à une distorsion rhombique puisque $g_x \neq g_y \neq g_z$. Nous pouvons alors supposer que cette distorsion rhombique va induire une levée de dégénérescence des niveaux doublements dégénérés, et en particulier du niveau fondamental. Rien ne nous permet ici de savoir quels de quelle façon s'opère la levée de dégénérescence. En première approximation nous supposons qu'elle s'applique sur les niveaux d_{yz} et d_{xz} mais elle pourrait aussi s'appliquer sur les niveaux $d_{x^2-y^2}$ et d_{xy} . Pour le savoir nous pourrions par exemple appliquer utiliser une approche théorique semblable à celle développée par A. Rossi et R. Hoffmann. Toutefois, par simplicité, nous considérerons ici que la levée de dégénérescence ne s'applique que sur les deux niveaux fondamentaux. Suivant cette hypothèse nous avons alors , comme le montre la

figure 5.18, deux cas à traiter correspondant respectivement à un niveau fondamental d_{xz} (à gauche sur la figure) ou d_{yz} (à droite sur la figure) :

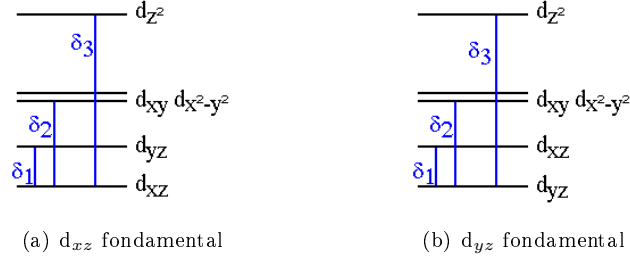


FIGURE 5.18 – Éclatement des niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} présent dans une bi-pyramide trigonale d'anions O^{2-} soumise à une distorsion rhombique. Les niveaux d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ peuvent être inversés suivant la configuration considérée.

Bien que cela puisse être induit par la distorsion rhombique, nous n'avons pas sur ces figures modifié l'ordre des niveaux d'énergie d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. Cela n'influera pas sur le calcul.

5.5.2.1 Premier cas : d_{xz} est le niveau fondamental

Dans ses travaux [14], M. Pryce montre que :

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{\Lambda} \quad (5.7)$$

où \mathbf{g} est le tenseur des valeurs de g , $\mathbf{1}$ est la matrice identité, λ est la valeur tabulée du coefficient de couplage spin-orbite de l'ion libre considéré et $\mathbf{\Lambda}$ est un tenseur réel, positif et symétrique [14] dont les termes sont définis au premier ordre par :

$$\Lambda_{i,j} = \sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{U_n - U_G} \quad (5.8)$$

où i et j sont deux directions de l'espace ($i, j \in \{x, y, z\}$) ; $|G\rangle$ est la fonction d'onde d'un électron dans le niveau d'énergie fondamental ; n est la fonction d'onde d'un électron dans un niveau dont l'énergie est supérieure au niveau fondamental ; \hat{L}_i et \hat{L}_j sont les opérateurs de moment angulaire dans les directions i et j et enfin U_n et U_G sont les niveaux d'énergie des niveaux n (excité) et G (fondamental).

Les orbitales que nous considérons ici sont les orbitales d et la littérature nous donne l'expression de ces orbitales en fonction de m , le nombre quantique magnétique ainsi que les expressions des opérateurs de moment angulaire \hat{L}_i dans les différentes directions de l'espace en fonction de ces mêmes valeurs de m . L'ensemble de ces expressions sont données dans l'annexe H mais pour continuer le calcul, rappelons

qu'en fonction de la direction de l'espace considéré, les opérateurs du moment angulaire \hat{L}_i ne couplons pas, i.e. ne ferons pas intervenir dans leurs expressions, les même orbitales.

Dans le cas présent, le niveau fondamental (G dans l'expression 5.8) est le niveau d'énergie de l'orbitale d_{xz} . Or la littérature [20] ou l'annexe H rappellent que la fonction d'onde de l'orbitale d_{xz} peut s'exprimer par :

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \quad (5.9)$$

Par définition de l'élément de matrice Λ_{xx} et de l'opérateur \hat{L}_x [1, 14], nous avons :

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx} = & \frac{1}{\delta_1} \left[\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| - \langle 1|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle + |2\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| + \langle 2|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \right\rangle \right] \\ & + \frac{1}{\delta_2} \left[\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| - \langle 1|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| - \langle 2|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \right\rangle \right] \\ & + \frac{1}{\delta_3} \left[\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| - \langle 1|) \right| L_x \left| 0 \right\rangle \left\langle 0 \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (5.10)$$

Le calcul est alors simple mais pour plus de clarté, un exemple est donné en annexe H. A l'issue du calcul, nous obtenons :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{\delta_2} \quad (5.11)$$

En appliquant exactement le même raisonnement et le même mode de calcul, nous pouvons déterminer les expressions de Λ_{yy} et Λ_{zz} . Nous obtenons ainsi :

$$\Lambda_{yy} = \frac{1}{\delta_2} + \frac{3}{\delta_3} \quad (5.12)$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{1}{\delta_1} \quad (5.13)$$

Connaissant maintenant les trois expressions des éléments de matrice Λ_{xx} , Λ_{yy} et Λ_{zz} , nous en déduisons immédiatement les expressions g en fonction de δ_1 , δ_2 et δ_3 grâce à l'expression 5.7 :

$$g_1 = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_2} \quad (5.14)$$

$$g_2 = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_2} - \frac{6\lambda}{\delta_3} \quad (5.15)$$

$$g_3 = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_1} \quad (5.16)$$

En inversant ces trois équations, nous obtenons les expressions des différences entre niveaux d'énergie δ_1 , δ_2 et δ_3 en fonction de g_1 , g_2 et g_3 :

$$\delta_1 = \frac{2\lambda}{g_e - g_3} \quad (5.17)$$

$$\delta_2 = \frac{2\lambda}{g_e - g_1} \quad (5.18)$$

$$\delta_3 = \frac{6\lambda}{g_1 - g_2} \quad (5.19)$$

Nous avons vu que le site s_{II} était caractérisé par $g_x = 1,868$; $g_y = 1,904$ et $g_z = 1,965$. Le problème est alors que travaillant avec un matériau amorphe, nous ne connaissons pas l'orientation des axes RPE de l'ion Ti^{3+} . Les spectres RPE que nous avons mesurés sont en effet la somme des spectres RPE des ions Ti^{3+} dans les différents environnements. Nous ne pouvons donc pas directement remplacer g_1 , g_2 et g_3 par par exemple g_x , g_y et g_z . Mais nous voyons que la différence δ_3 dépend de la quantité $g_1 - g_2$. Or δ_3 est définie comme nous l'avons vu par rapport au niveau fondamental. C'est donc une quantité strictement positive. Puisque par ailleurs nous avons caractérisé le site s_{II} par trois valeurs de g différentes, nous concluons que g_2 est égal soit à g_y ou g_x et que g_1 est égal soit à g_z soit à g_y . Autrement la quantité $g_1 - g_2$ devient négative. A partir de ce raisonnement, nous avons donc calculé dans le tableau 5.5 les valeurs de δ_1 , δ_2 pour chaque valeur possible de g et nous calculons dans le tableau 5.6 les différentes valeurs de δ_3 en fonction des valeurs que peuvent prendre g_1 et g_2 .

	δ_1	δ_2
g_x	2293	-
g_y	3133	3133
g_z	8257	8257

TABLEAU 5.5 – Différences exprimées en cm^{-1} entre les niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} dans le site s_{II} en supposant que le niveau d'énergie fondamental est le niveau d'énergie associé à l'orbitale d_{xz} .

Nous essayerons dans le prochain chapitre de relier ces différences d'énergie aux bandes d'absorp-

$g_2 \backslash g_1$	g_z	g_y
g_x	9525	25666
g_y	15147	-

TABLEAU 5.6 – Valeurs, en cm^{-1} , de la différence entre niveaux d'énergie δ_3 d'un ion Ti^{3+} dans le site s_{II} en supposant que le niveau d'énergie fondamental est le niveau d'énergie associé à l'orbitale d_{xz} .

tion rapportées dans la littérature. Pour le moment, nous allons traiter le cas où le niveau d'énergie fondamental est le niveau associé à l'orbitale d_{yz} et non plus le niveau associé à l'orbitale d_{xz} .

5.5.2.2 Deuxième cas : d_{yz} est le niveau fondamental

La fonction d'onde associée à l'orbitale d_{yz} est :

$$d_{yz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle + |1\rangle)$$

Dans ce cas, en appliquant une méthode et un raisonnement en tout points similaire à ceux développés dans le paragraphe ci-dessus, nous obtenons :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{\delta_2} + \frac{3}{\delta_3} \quad (5.20)$$

$$\Lambda_{yy} = \frac{1}{\delta_2} \quad (5.21)$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{1}{\delta_1} \quad (5.22)$$

Nous voyons donc que par rapport au cas précédent, les valeurs de Λ_{xx} et Λ_{yy} sont simplement inversées. On retrouve donc immédiatement les mêmes relations et surtout les mêmes valeurs numériques que dans le cas précédent.

5.5.3 Site s_{III}

Nous avons vu que le site s_{III} pouvait correspondre à des ions Ti^{3+} en coordinence V au centre d'une pyramide à base carrée. A l'image des sites s_I et s_{II} il est alors possible de déterminer la séparation entre les différents niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+} . Toutefois, il n'existe pas à notre connaissance, de référence détaillant les étapes du calcul dans ce cas. Nous allons donc rapidement présenter l'éclatement des niveaux d'énergie puis donnerons les relations entre les valeurs de g et les niveaux d'énergie de l'ion Ti^{3+} et les différences entre niveaux d'énergie.

Comme nous l'avons déjà indiqué, A. Rossi et R. Hoffman [19] ont calculé les niveaux d'énergie d'un ion métallique M en coordinence V sous forme de pyramide à base carrée avec un oxygène O^{2-} doublement lié à l'ion Ti^{3+} et quatre oxygènes O^{2-} simplement liés à l'ion Ti^{3+} . Selon A. Rossi et R. Hoffmann [19], le niveau d'énergie fondamental est dans ce cas le niveau de l'orbitale d_{xy} . Juste au dessus viennent deux niveaux dégénérés (d_{xz} et d_{yz}) puis le niveau d_{z^2} et enfin le niveau $d_{x^2-y^2}$. Globalement, l'amplitude de l'écart entre les niveaux d'énergie dépend de θ , c'est à dire de l'angle formé entre deux oxygènes opposés de la base de la pyramide.

Dans notre cas, nous avons vu que le site s_{III} était caractérisé par des valeurs de g telles que $g_1 \neq g_2 \neq g_3$, i.e. soumis à une distorsion rhombique. Comme précédemment, nous considérons que l'existence d'une distorsion rhombique va induire une modification des niveaux d'énergie et en particulier une levée de dégénérescence des niveaux d_{xz} et d_{yz} .

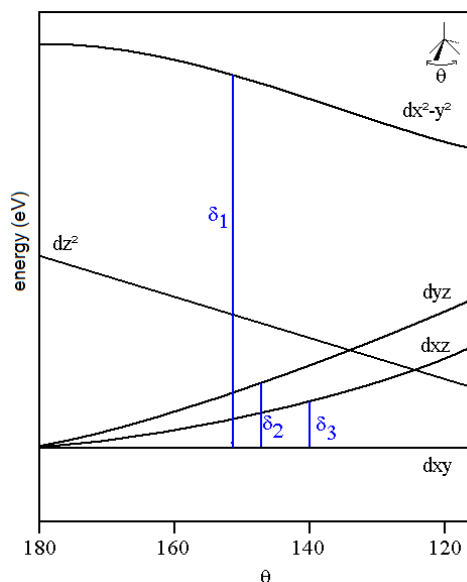


FIGURE 5.19 – Éclatement des niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} présent dans une pyramide à base carrée soumise à une distorsion rhombique (d'après [19]).

Nous pouvons alors définir les différences entre les niveaux d'énergie δ_1 , δ_2 et δ_3 comme indiqué sur la figure 5.19. Nous ne définissons pas une différence δ_4 car celle ci n'intervient pas dans le calcul en raisonnement notamment des propriétés déjà évoquées de couplage des opérateurs de moment angulaire. Remarquons qu'en raison de la distorsion rhombique, il nous est impossible de représenter sur la figure 5.19 l'écart réel entre les différents niveaux d'énergie. Nous avons représenté le niveau d_{yz} au dessus du niveau d_{xz} mais il est possible que cet ordre soit inversé. Cela ne modifie toutefois pas le calcul et on peut très facilement passer d'une situation à l'autre. Deuxièmement, rappelons que la définition des

différences δ_1 , δ_2 et δ_3 n'a pas d'importance. Le seul point important est que ces différences soient définies par rapport au niveau d'énergie fondamental qui est ici d_{xy} .

Ces remarques étant faites, nous pouvons maintenant rechercher une relation entre les valeurs de g et les niveaux d'énergie. En appliquant le formalisme de M. Pryce à l'image des cas traités ci-dessus, nous obtenons ici :

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx} = & \frac{1}{\delta_3} \left[\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| - \langle 2|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| - \langle 1|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \right\rangle \right] \\ & + \frac{1}{\delta_2} \left[\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| - \langle 2|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle + |1\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| + \langle 1|) \right| L_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (5.23)$$

Soit, en utilisant les définitions des opérateurs moment angulaire [1] :

$$\begin{aligned} \Lambda_{xx} = & \frac{1}{4\delta_3} \left(\frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} + \frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} \right) \left(\frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} + \frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} \right) \\ & + \frac{1}{4\delta_2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} - \frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} \right) \left(\frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} + \frac{1}{2} \sqrt{(6-2)} \right) \end{aligned} \quad (5.24)$$

Qui devient tout simplement :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{\delta_3} \quad (5.25)$$

En appliquant un raisonnement et des méthodes de calcul similaires, nous obtenons dans les directions y et z :

$$\Lambda_{yy} = \frac{1}{\delta_2} \quad (5.26a)$$

$$\Lambda_{zz} = \frac{4}{\delta_3} \quad (5.26b)$$

En remplaçant alors les équations 5.25, 5.26a et 5.26b dans 5.7, nous obtenons au final les relations entre les valeurs de g et les niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} en coordinence V au sein d'une pyramide à

base carrée :

$$g_1 = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_3} \quad (5.27a)$$

$$g_2 = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_2} \quad (5.27b)$$

$$g_3 = g_e - \frac{8\lambda}{\delta_1} \quad (5.27c)$$

où g_e est la valeur de g de l'électron libre ($g_e = 2,0023$ [1]), λ est la constante de couplage spin-orbite de l'ion Ti^{3+} libre ($\lambda=154\text{ cm}^{-1}$, [1]) et δ_1 , δ_2 et δ_3 sont les différences entre niveaux d'énergie tels que définis sur la figure 5.19.

On peut alors très facilement inverser les équations 5.27a, 5.27b et 5.27c pour déterminer l'écart entre niveaux d'énergie en fonction de la valeur de g :

$$\delta_1 = \frac{8\lambda}{g_e - g_3} \quad (5.28a)$$

$$\delta_2 = \frac{2\lambda}{g_e - g_2} \quad (5.28b)$$

$$\delta_3 = \frac{2\lambda}{g_e - g_1} \quad (5.28c)$$

Dans le cas d'un ion Ti^{3+} dans le site s_{III} , nous avons vu que : $g_x = 1,936$, $g_y = 1,863$ et $g_z = 1,763$. Comme précédemment, nous avons calculé dans le tableau 5.7 les valeurs de δ_1 , δ_2 et δ_3 pour chaque valeur possible de g .

	δ_1	δ_2	δ_3
g_x	18582	4645	4645
g_y	8844	2211	2211
g_z	5148	1287	1287

TABLEAU 5.7 – Différences exprimées en cm^{-1} entre les niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} dans le site s_{III} .

Pour terminer, notons que lors de l'étude par RPE expérimentale et par simulation, nous avons vu que les spectres RPE des sites s_{II} et s_{III} en particulier comportaient d'importantes largeurs anisotropes. Ces largeurs sont reliées au phénomène de *g-strain*, c'est à dire à la distribution des environnements de l'ion Ti^{3+} autour d'un environnement moyen. Par conséquent, en raison de cette distribution d'environnement, il existe évidemment une distribution des niveaux d'énergie et donc des valeurs δ_1 , δ_2 et δ_3 . Il faut

donc garder à l'esprit que les valeurs indiquées dans le tableau 5.7 sont des valeurs correspondant à l'environnement moyen.

Résumé

Nous avons ici utilisé le programme ZFSFIT et la simulation de spectre RPE pour déterminer précisément les paramètres RPE tels que les valeurs de g , les largeurs isotropes s_0 et anisotropes s_1 , s_2 et s_3 des spectres RPE élémentaires des sites s_I , s_{II} et s_{III} . De plus, nous avons utilisé ces résultats pour suivre l'évolution de ces paramètres lorsque la dose intégrée ou le dopage en titane augmentaient. Nous obtenons ainsi les résultats suivants :

- Le spectre RPE du site s_I est défini par $g_x = g_y = 1,970$, $g_z = 1,939$ et $s_0 = 60$ Gauss.
- Le spectre RPE du site s_{II} est défini par $g_1 = 1,965$, $g_2 = 1,904$ et $g_3 = 1,868$; $s_0 = 77$ Gauss; $s_1 = 0,02088 \text{ cm}^{-1}$ et $s_2 = 0,03107 \text{ cm}^{-1}$.
- Le spectre RPE du site s_{III} est défini par $g_1 = 1,936$, $g_2 = 1,863$ et $g_3 = 1,763$; $s_0 = 110$ Gauss; $s_1 = 0,13127 \text{ cm}^{-1}$ et $s_2 = 0,06273$.
- Une combinaison linéaire des spectres s_I , s_{II} et s_{III} permet de reproduire la majorité des spectres RPE expérimentaux à l'exception des spectres des échantillons irradiés aux plus faibles doses. Les définitions de ces trois sites sont donc pertinentes.
- Lorsque le dopage en titane des verres silicatés augmente, la proportion d'ions Ti^{3+} formés semble diminuer. Cela laisse supposer l'existence d'efficacités de réduction différentes pour les différents sites de Ti^{3+} ou d'un mécanisme d'interaction avec les défauts.
- Lorsque la dose intégrée par un verre SiO_2 - Na_2O - TiO_2 augmente :
 - La quantité de Ti^{3+} formée augmente. Aux doses proches ou supérieures au giga-gray, il semble exister un processus de transformation des ions Ti^{3+} du site s_I vers les ions Ti^{3+} du site s_{II} .
 - Les largeurs anisotropes des sites s_{II} et s_{III} augmentent, traduisant ainsi une augmentation de la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} . Le site s_{III} semble en outre présenter une direction privilégiée de variation de son environnement.
- Globalement, l'ensemble de nos résultats laissent penser que le site s_I correspond à des ions $^{VI}\text{Ti}^{3+}$ et le site s_{III} à des ions $^{IV}\text{Ti}^{3+}$ sous forme de pyramide à base carrée. L'attribution d'un environnement au site s_{II} est plus délicate : il peut s'agir d'un environnement de coordinence V sous forme de bi-pyramide trigonale ou d'un environnement de coordinence V ou VI présentant une distorsion différente de la distorsion des environnements s_I et s_{III} .
- A partir des caractéristiques des environnements des ions Ti^{3+} , nous proposons une méthode de calcul des différences entre les niveaux d'énergie des ions.

Bibliographie

- [1] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [2] S. Arafa and F. Assabghy. Titanium impurity center induced in irradiated silicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 45(12) :5269–5271, 1974.
- [3] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [4] V. Laguta, M. Glinchuk, I. Bykov, and Y. Maksimenko. Impurity centers in PbTiO_3 single crystals : An electron-spin-resonance analysis. *Physical Review B*, 54 :12353–12360, 1996.
- [5] W. Hagen, D. Hearshen, R. Sands, and W. Dunham. A statistical theory for powder EPR in distributed systems. *Journal of magnetic resonance*, 61 :220–232, 1985.
- [6] N. Iwamoto, H. Hidaka, and Y. Makino. State of Ti^{3+} ion and Ti^{3+} - Ti^{4+} redox reaction in reduced sodium silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :131–141, 1983.
- [7] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [8] F. Farges. Coordination of Ti^{4+} in silicate glasses : a high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *American Mineralogist*, 82 :36–43, 1997.
- [9] C. Romano, E. Paris, B. Poe, G. Giuli, D. Dingwell, and A. Mottana. Effect of aluminium on Ti-coordination in silicate glasses : a XANES study. *American Mineralogist*, 85 :108–117, 2000.
- [10] S. Arafa. Titanium centers induced in borate glasses by irradiation. *Journal of The American Ceramic Society*, 55(3) :137–141, 1971.
- [11] J. Grunwaldt, W. Gunsser, Th. Danger, K. Petermann, and A. Rellers. Determination of a new titanium site in Ti :YAlO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55 :699–705, 1994.
- [12] B. Mysen and D. Neuville. Effect of temperature and TiO_2 content on the structure of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ melts and glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(2) :325–342, 1995.
- [13] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 166-167 :500–504, 2000.
- [14] M. Pryce. A modified perturbation procedure for a problem in paramagnetism. *Proceedings of the physical society*, 63 :25–29, 1950.
- [15] Y.M. Kim and P.J. Bray. Electron spin resonance studies of gamma-irradiated alkali titanate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2) :716–723, 1970.
- [16] L. Wei, S. Wu, Z. Zhang, X. Wang, and Y. Hu. Investigations on the local structure and g factors for the interstitial Ti^{3+} in TiO_2 . *Pramana - journal of physics*, 71 :167–173, 2008.
- [17] Y. Chiba, K. Yamagishi, and H. Ohkura. ESR of Ti^{3+} ions in laser-quality chrysoberyl. *Japanese journal of applied physics*, 27(10) :L1929–L1931, 1988.
- [18] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of transition ions*. Clarendon Press, 1970.
- [19] A. Rossi and R. Hoffmann. Transition metal pentacoordination. *Inorganic Chemistry*, 14 :365–374, 1975.
- [20] B. Cohen-Tannoudji, C. Diu and F. Laloë. *Mécanique quantique*. 1973.

Chapitre 6

Étude par photoluminescence

Nous allons maintenant étudier les propriétés d'émission de nos échantillons de verre silicatés dopés titane. Nous présenterons dans cette partie les spectres d'émission obtenus sous trois longueurs d'onde excitatrices : 266, 355 et 532 nm.

6.1 Excitation à 266 nm

En excitant avec le quatrième harmonique du laser Nd :YAG à 266 nm l'ensemble de nos échantillons de verre silicatés irradiés et non irradiés, nous avons observé une seule large bande que nous présentons sur la figure 6.1. Cette figure montre à titre d'exemple les spectres d'émission à température ambiante de trois échantillons de verre silicatés : ds 8 non irradié, ds 8 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy et enfin un échantillon de verre silicaté non dopé en titane mais irradié aux γ à 1×10^6 Gy. Il aurait été plus précis et plus juste de présenter le spectre d'un échantillon de verre silicaté non dopé en titane et non irradié ou irradié aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy. Toutefois, en raison du processus de vieillissement des échantillons, nous n'avions pas au moment des mesures, d'échantillon de qualité suffisante pour enregistrer un tel spectre.

La figure 6.1 montre dans les verres ds 8 irradié et non irradié une large bande d'émission centrée à 500 nm et de largeur à mi-hauteur environ égale à 150 nm. En revanche, nous n'observons pas de bande similaire sur le spectre de l'échantillon non dopé. Puisque cette bande d'émission est observée dans les verres silicatés, irradiés ou non, nous concluons qu'elle n'est pas produite par une espèce résultant de l'irradiation et en particulier pas par des ions Ti^{3+} . La RPE confirme d'ailleurs l'absence d'ions Ti^{3+} dans les verres non irradiés. Puisque cette bande d'émission est observée uniquement sur le spectre d'émission d'échantillons dopés titane, nous supposons qu'elle peut être attribuée aux ions Ti^{4+} . Cette attribution

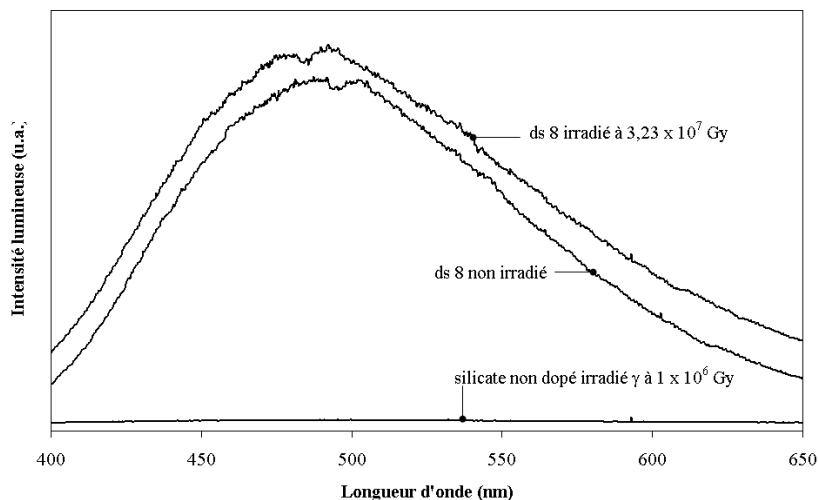


FIGURE 6.1 – Spectres d’émission sous une excitation à 266 nm de l’échantillon ds 8 non irradié et irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy. Conditions d’enregistrement : délai $d = 250$ ns et porte $p = 1$ ms.

est en accord avec de nombreux travaux de la littérature qui associent à une bande d’émission située entre 450 et 500 nm la bande de transfert de charge d’une des orbitales $2p$ vers les orbitales $3d$ vides des ions Ti^{4+} . Par exemple, A. Schutz *et al.* [1] ont observé à température ambiante dans des verres $SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3$ contenant de 1 à 10 %mol de titane soumis à une excitation à 260 nm une large bande d’émission centrée vers 480 nm attribuée à des ions Ti^{4+} . L. Andrade *et al.* [2] observent aussi une bande à 480 nm sous une excitation à 270 nm à température ambiante dans des verres LSCAS. Ou encore, G. Krishna *et al.* [3] attribuent à température ambiante aux ions Ti^{4+} une bande entre 480 et 494 nm observée dans des verres $Li_2O - CaF_2 - P_2O_5$ dopés titane sous une excitation à 300 nm.

La figure 6.2 montre le déclin de fluorescence de cette bande dans l’échantillon ds 12 non irradié.

Il est possible de reproduire l’évolution de ces points en utilisant une décroissance doublement exponentielle. Après calcul, nous obtenons donc deux temps τ_1 et τ_2 tels que $\tau_1 = 0,151$ ms et $\tau_2 = 1,5$ ms. Toutefois, il faut noter que le nombre de points dont nous disposons au début du déclin est très faible. L’incertitude sur le temps τ_1 est donc bien supérieure à l’incertitude sur τ_2 . En utilisant la méthode intégrale de Reisfeld *et al.* [4] nous obtenons un unique temps de vie : $\tau = 1,97$ ms.

Quelque soit la méthode retenue, ces temps de vie sont bien supérieurs à ceux observés dans la littérature. Pour Ti^{4+} par exemple, dans les travaux cités précédemment, L. Andrade *et al.* [2] ont obtenu à température ambiante dans les verres LSCAS des durées de vie de 0,7 et 5,6 μs .

Nous n’avons de plus pas observé de variation significative de la position de cette bande en fonction de la composition chimique de l’échantillon. Or nous avons déjà montré précédemment que nos verres

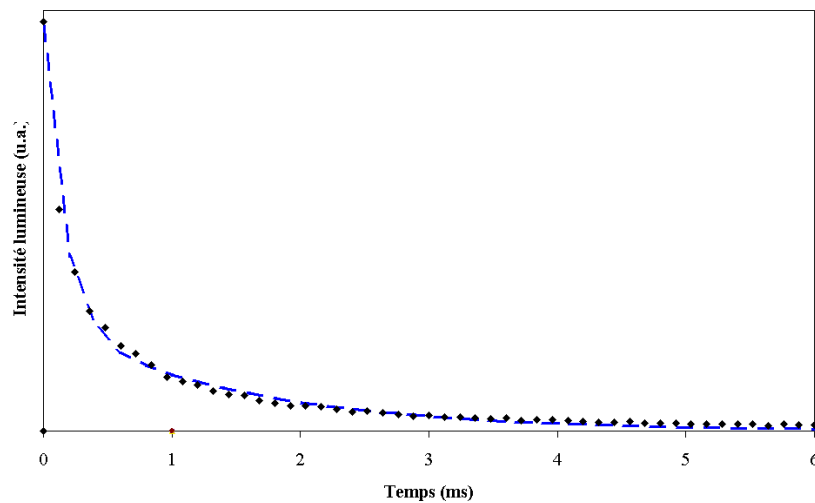


FIGURE 6.2 – Déclin de fluorescence de Ti^{4+} enregistré à température ambiante sous une excitation à 266 nm dans ds 12 non irradié.

contenaient des ions Ti^{4+} dans plusieurs environnements distincts ($^{IV}\text{Ti}^{4+}$, $^{V}\text{Ti}^{4+}$ et $^{VI}\text{Ti}^{4+}$) mais que l'un de ces environnements ($^{V}\text{Ti}^{4+}$) était très majoritaire. Nous pouvons donc supposer que l'émission que nous observons résulte principalement des ions $^{V}\text{Ti}^{4+}$.

6.2 Excitation à 355 nm

6.2.1 Première bande d'émission

La figure 6.3 montre les spectres d'émission sous une excitation à 355 nm du verre silicaté ds 9 non irradié et irradié aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy et d'un échantillon de verre silicaté non dopé en titane et irradié aux γ à 1×10^6 Gy ($d = 250$ ns ; $p = 1$ ms).

Nous observons sur les spectres des échantillons irradiés et non irradiés de la figure 6.3 une large bande d'émission centrée vers 500 nm et d'une largeur à mi hauteur d'environ 150 nm similaire à celle observée sous excitation à 266 nm. Puisque le spectre de l'échantillon non dopé ne présente pas de bande similaire et que par RPE nous avons vu que nos échantillons non irradiés ne contenaient pas d'ions Ti^{3+} , nous concluons que cette bande vers 500 nm résulte des ions Ti^{4+} . Remarquons sur le spectre d'émission de l'échantillon de verre silicaté non dopé un faible pic vers 450 nm que nous pouvons supposer résulter d'une impureté du verre.

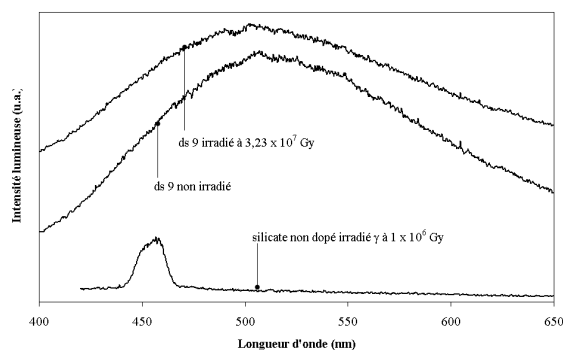


FIGURE 6.3 – Spectres d’émission sous une excitation à 355 nm de verres silicatés, dopés ou non, irradiés ou non ($d = 250$ ns ; $p = 1$ ms).

6.2.2 Deuxième bande d’émission ; évolutions sous faisceau laser

La figure 6.4 présente le spectre d’émission sous une excitation à 355 nm du verre ds 14 non irradié et irradié aux β à différentes doses.

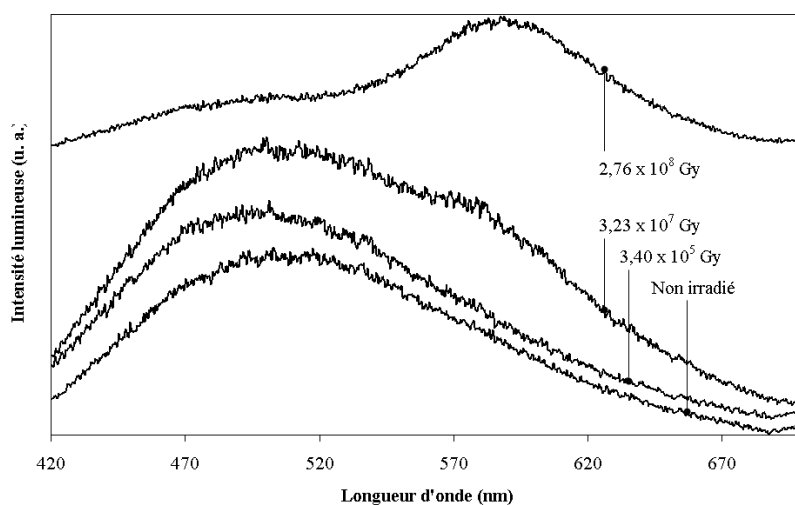


FIGURE 6.4 – Spectres d’émission sous une excitation à 355 nm du verre ds 14 non irradié et irradié aux β à différentes doses.

Nous voyons sur ce spectre deux bandes d’émission. La première, dont le maximum est situé vers 500 nm est observée dans tous les échantillons et correspond à la bande observée au paragraphe précédent attribuée aux ions Ti^{4+} . La deuxième bande est située à 590 nm et présente une largeur totale à mi hauteur d’environ 60 nm. Cette bande n’apparaît que sur les spectres d’émission des échantillons ds 14 irradiés aux β à différentes doses. Nous en déduisons donc qu’elle est issue d’une espèce produite par l’irradiation.

Nous avons observé au cours de nos mesures que l'intensité de cette bande à 590 nm diminuait en fonction du temps d'exposition sous le faisceau laser à 355 nm. Pour mieux comprendre les processus en jeu, nous avons alors utilisé conjointement la spectroscopie RPE et la spectroscopie d'émission en enregistrant le spectre RPE de l'échantillon ds 14 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy puis deux spectres d'émission successifs et enfin un dernier spectre RPE de cet échantillon. Les spectres d'émission et les spectres RPE correspondants à ces différentes étapes sont présentés sur la figure 6.5.

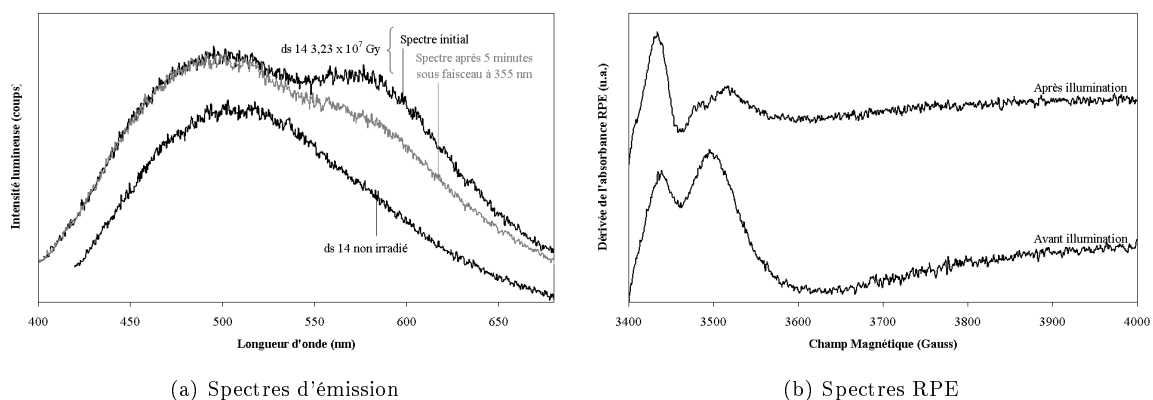


FIGURE 6.5 – *Gauche* : Spectres d'émission de l'échantillon ds 14 sous une excitation à 355 nm. *Droite* : Spectres RPE de l'échantillon ds 14 avant et après illumination sous le faisceau laser à 355 nm.

Nous voyons ainsi sur les spectres d'émission présentés sur la figure de gauche que l'intensité de la bande d'émission à 590 nm diminue au cours de la mesure. Parallèlement, nous observons sur les spectres RPE de l'échantillon ds 14 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy après illumination à 355 nm une diminution de la composante située à $g \simeq 1,94$. En utilisant les résultats présentés au chapitre précédent, nous avons alors reproduit par simulation les spectres RPE obtenus avant et après illumination. La figure 6.6 montre l'évolution de l'aire sous la courbe d'absorbance totale (i.e. le nombre d'ions Ti^{3+} calculé) et dans chacun des trois sites avant et après illumination.

Nous voyons tout d'abord sur cet histogramme que l'illumination sous le faisceau à 355 nm engendre globalement une diminution du nombre d'ions Ti^{3+} présents dans l'échantillon. Ensuite, nous voyons que le nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I augmente après illumination. Au contraire, le nombre d'ions Ti^{3+} dans les sites s_{II} et s_{III} diminue après illumination sous faisceau laser à 355 nm.

Enfin, il semble que ces processus soient réversibles. En effet, en réenregistrant à quelques jours d'intervalle les mêmes mesures de spectroscopie de photoluminescence et de RPE, nous retrouvons les mêmes spectres initiaux et les mêmes évolutions. Il serait intéressant de suivre à plusieurs jours d'intervalle les spectres RPE afin de déterminer si ces processus sont totalement réversibles ou non.

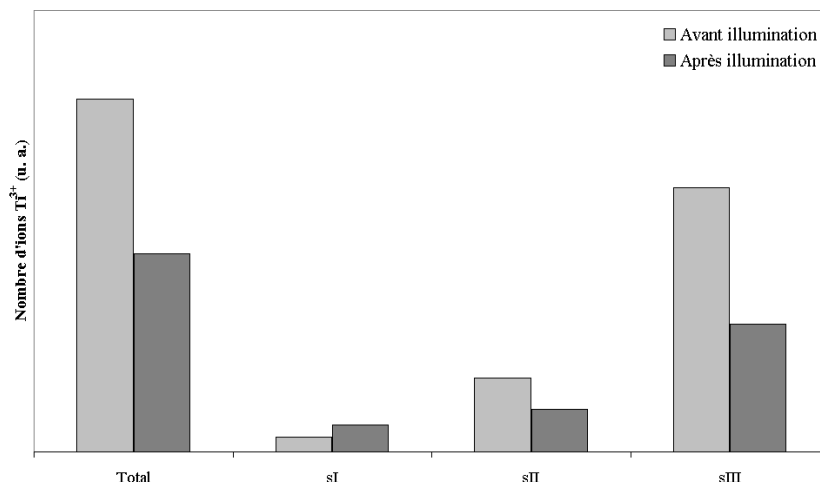


FIGURE 6.6 – Évolution, avant et après illumination sous faisceau laser à 355 nm, du nombre d'ions Ti^{3+} dans les sites s_I , s_{II} et s_{III} de l'échantillon ds 14 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy.

Il est difficile d'expliquer l'augmentation du nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I . En effet, nous avons vu que le site s_I était un site de plus haute coordinence que les sites s_{II} ou s_{III} . Or, l'énergie apportée par le faisceau laser est trop faible pour induire un changement de coordinence des ions Ti^{3+} . Nous ne pouvons donc pas conclure que sous illumination du faisceau laser à 355 nm il y a une transformation des ions dans le site s_{II} ou s_{III} vers le site s_I . Pour expliquer l'augmentation du nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I nous pouvons par exemple supposer que certains ions Ti^{3+} présents dans le site s_I comportent dans leur environnement un défaut (électron ou trou) les rendant invisibles sur les spectres RPE par un processus d'interaction dipolaire. En recuisant ces défauts, l'illumination sous faisceau laser induirait donc une augmentation du nombre d'ions Ti^{3+} dans le site s_I visibles en RPE. Nous pouvons également supposer que l'illumination induit la capture d'un électron par un ion Ti^{4+} dans le site s_I et donc la formation d'un Ti^{3+} . Par ailleurs, pour expliquer que nous n'observons pas cette bande dans tous les échantillons, nous pouvons aussi supposer que dans une partie des échantillons le processus de diminution d'intensité sous faisceau existe en réalité mais est trop rapide pour être observé : cette bande serait présente dans la majorité de nos échantillons mais nous ne pourrions expérimentalement l'observer que dans ds 14. Toutefois, ces mécanismes restent ici des hypothèses.

Dans la littérature nous n'avons pas trouvé d'étude sur des verres mentionnant une émission des ions Ti^{3+} à 590 nm. En revanche, deux travaux rapportent des spectres d'émission attribués à des ions Ti^{3+} et dont le maximum d'émission encadrent la valeur que nous observons ici. Ainsi, F. Gan et H. Liu [5] attribuent à des ions Ti^{3+} une bande d'émission à 550 nm observée dans des verres fluorophosphatés.

De même, L. Andrade *et al.* [6] observent à température ambiante dans des verres alumino-silicatés contenant du calcium soumis à une excitation à 337 nm une bande d'émission à 637 nm qu'ils attribuent également à des ions Ti^{3+} . Pour terminer, il aurait été intéressant de mesurer la durée de vie de cette bande à 590 nm. En raison de l'évolution du signal d'émission au cours de la mesure, nous n'avons pas pu procéder à cette mesure.

6.3 Excitation à 532 nm

6.3.1 Observations

Nous avons enregistré sous une excitation à 532 nm l'émission de l'ensemble de nos échantillons de verres silicatés SiO_2 - Na_2O - TiO_2 non irradiés et irradiés aux β . Nous observons sur les spectres d'émission des échantillons ds 11, ds 12, ds 13 et ds 14 irradiés aux β (figure 6.7; $d = 250$ ns et $p = 1$ ms) une bande dont le maximum de cette bande d'émission se situe vers 595 nm sur les spectres d'émission des échantillons ds 11, ds 12 et ds 13 irradiés et légèrement plus bas vers 580 nm sur les spectres d'émission de ds 14 irradié. Sa largeur totale à mi-hauteur est de l'ordre de 60 nm.

Cette bande n'apparaît en aucun cas sur les spectres d'émission des échantillons non irradiés. Nous en concluons donc qu'elle résulte d'une espèce produite par l'irradiation i.e. soit des défauts d'irradiation, soit des ions Ti^{3+} . Pour conclure, le plus simple aurait été de comparer les spectres d'émission observés sur la figure 6.7 avec les spectres d'émission enregistrés dans les mêmes conditions d'un échantillon de verre silicaté non dopé en titane mais irradié aux β à des doses similaires. Malheureusement, en raison des processus de vieillissement de nos échantillons (cf. annexe C et §4.4) nous n'avons pas pu enregistrer un tel spectre avec un rapport signal sur bruit suffisant. Pour contourner ce problème, nous présentons sur la figure 6.8 les spectres d'émission enregistrés les mêmes conditions ($d = 250$ ns; $p = 1$ ms) sous une excitation à 532 nm de trois verres : un verre alumino-borosilicaté non dopé en titane (bs 1), un verre alumino-borosilicaté dopé en titane (bs 24) et le verre ds 11. Ces trois échantillons ont été tous les trois irradiés aux β à des doses très proches : $5,53 \times 10^8$ Gy pour ds 11 et bs 24 et $3,08 \times 10^8$ Gy pour bs 1.

Nous observons sur la figure 6.8 que le spectre d'émission du verre alumino-borosilicaté irradié mais non dopé en titane (bs 1) présente une faible bande d'émission, très large, centrée vers 670 nm, probablement attribuée aux défauts de type BOHC [7]. Au contraire, le spectre d'émission du verre alumino-borosilicaté irradié et dopé en titane (bs 24) présente lui une intense bande d'émission centrée vers 590 nm que nous pourrions donc penser résulter des ions Ti^{3+} .

En effet, dans une revue très complète des propriétés des principaux défauts optiquement actifs dans

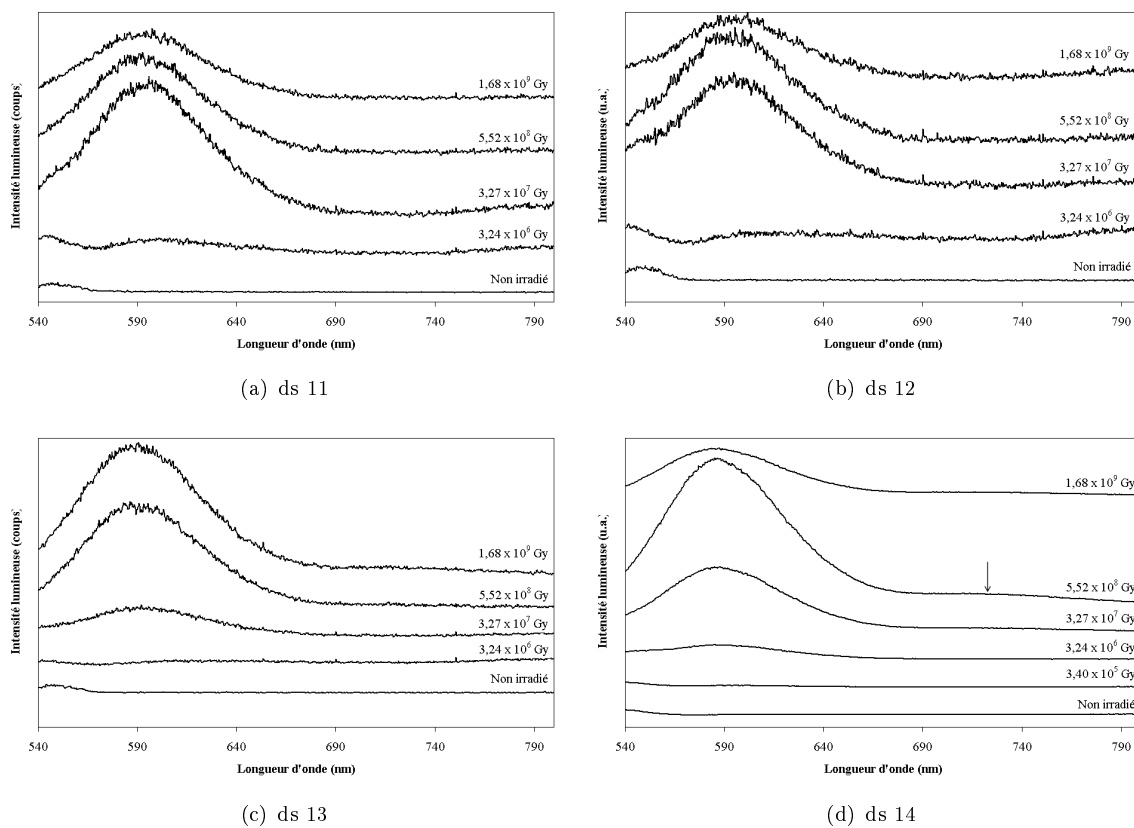


FIGURE 6.7 – Spectres d’émission sous une excitation à 532 nm des échantillons ds 11, ds 12, ds 13 et ds 14 non irradiés et irradiés aux β à des doses comprises entre $3,24 \times 10^6$ Gy et $1,68 \times 10^9$ Gy ($d = 250$ ns et $p = 1$ ms).

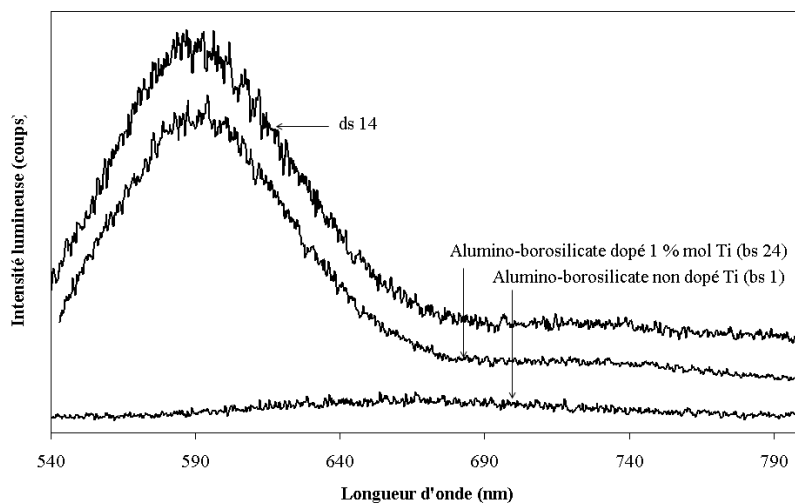


FIGURE 6.8 – Spectres d’émission sous une excitation à 532 nm des verres ds 14 et bs 24 irradiés aux β à $5,53 \times 10^8$ Gy et bs 1 irradié aux β à $3,08 \times 10^8$ Gy.

la silice, L. Skuja montre qu'il n'existe apparemment pas de défaut dont la bande d'émission soit située vers 580 - 590 nm [7]. F. Gan et H. Liu [5] rapportent la présence d'une bande à 550 nm attribuée aux ions Ti^{3+} dans un verre complexe fluorophosphaté sous une excitation à 290 nm. Y. Takahashi *et al.* [8] observent à température ambiante dans $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$ soumis à une excitation à 316 nm une bande à 580 nm attribuée aux ions Ti^{3+} dans des pyramides de TiO_5 . Enfin, N. Kodama et M. Yamaga [9] rapportent sous une excitation à 410 nm à température ambiante une bande à 535 nm dans des cristaux de CaGdAlO_4 dopés titane qu'ils attribuent également à des ions Ti^{3+} . Toutefois, avant d'attribuer définitivement cette bande aux ions Ti^{3+} , nous allons présenter d'autres résultats.

Ainsi, nous voyons tout d'abord que cette bande n'est observée que dans les spectres d'émission des échantillons ds 11, ds 12, ds 13 et ds 14 irradiés à des doses supérieures ou égales à $3,27 \times 10^7$ Gy. Ensuite, remarquons que cette bande n'est observée que pour des échantillons de verre silicaté irradiés aux β dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ est supérieur ou égal à 1. Autrement dit, l'existence de cette bande d'émission ne dépend pas de la valeur du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ mais bien de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$. Enfin, nous avons mesuré sur la figure 6.9 le déclin de fluorescence de cette bande située à 590 nm. Nous avons choisi pour cela l'échantillon ds 14 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy car il est l'un de ceux présentant le meilleur rapport signal sur bruit.

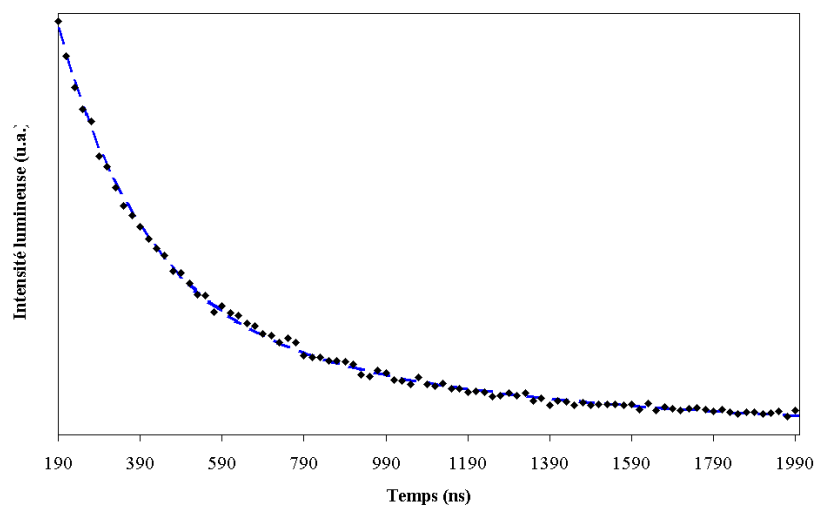


FIGURE 6.9 – Déclin de fluorescence de la bande à 595 nm de l'échantillon ds 14 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy et soumis à une excitation à 532 nm.

Le déclin observé ici n'est pas simplement exponentiel. En utilisant deux exponentielles, nous obtenons $\tau_1 = 210$ ns et $\tau_2 = 980$ ns. En utilisant la méthode intégrale de Reisfeld [4], nous obtenons un temps de vie τ_{590} de : $\tau_{590} = 534$ ns. Les temps observés sont cette fois ci très courts.

6.3.2 Origine de la bande à 590 nm

Si la bande que nous observons résulte effectivement des ions Ti^{3+} , il faut remarquer que le temps de vie mesuré est très court. En effet, L. Andrade *et al.* [6] ont observé pour les ions Ti^{3+} dans les verres LSCAS des temps de vie à température ambiante de 41 μs et 241 μs . Ils rapportent également les temps de vie publiés dans la littérature d'autres espèces de configuration électronique $3d^1$ dans des cristaux ou des verres. Toutes les valeurs citées sont au minimum de l'ordre de la μs ; la plus faible est attribuée aux ions Mn^{6+} dans BaSO_4 qui ont une durée de vie de 0,56 μs . Ces auteurs montrent de plus que la durée de vie des ions Ti^{3+} dans les verres LSCAS augmente lorsque la température de mesure diminue [2]. F. Gan et H. Liu dans l'étude déjà citée [5] ont mesuré à 77 K pour Ti^{3+} dans des verres fluorophosphatés une durée de vie d'environ 13 μs . Tous ces travaux montrent donc que, si la bande que nous observons résulte effectivement des ions Ti^{3+} , alors il existe des processus de transfert d'énergie non radiatif engendrant une diminution très importante de sa durée de vie. Nous pouvons supposer des interactions avec des impuretés ou plus vraisemblablement avec des défauts produits par l'irradiation.

De surcroît, rappelons que nous avons montré par RPE au paragraphe 4.1 que les spectres RPE des échantillons ds 8, ds 9, ds 10 et ds 12 étaient superposables. A priori, si la bande d'émission que nous observons ici était liée directement au site des ions Ti^{3+} formés sous irradiation, nous devrions donc l'observer sur les spectres d'émission des échantillons ds 8, ds 9, ds 10 et ds 12. Mais ce n'est pas le cas. De plus, sachant que les sites composant les spectres RPE de ces échantillons sont présents à toutes les doses, le fait que cette bande ne soit pas observée à toutes les doses est difficilement explicable. Enfin, rappelons également que, sous une excitation à 355 nm, cette bande n'est observée que dans un seul verre, ds 14.

Mais nous avons montré précédemment que cette bande était quand même liée à la présence du titane et à l'irradiation. Pour expliquer l'apparent désaccord entre nos résultats, nous pouvons proposer que la bande à 590 nm que nous observons résulte non pas des ions Ti^{3+} mais plutôt d'un défaut d'irradiation créé à proximité des ions Ti^{4+} . En effet, nous avons vu (dans des travaux que nous ne présentons pas ici en raison d'un problème de saturation des spectres RPE) que l'intensité du spectre RPE des défauts diminuait au cours des recuits de la même façon que celle des ions Ti^{3+} . Cela suggère que certains défauts d'irradiation sont à proximité des ions Ti^{3+} . Cela nous donne un indice mais nous ne pouvons pas conclure sur le mécanisme détaillé conduisant à l'émission.

Étant donné que cette bande et la bande observée sur le spectre d'émission du verre silicaté ds 14 irradié sont superposables, nous pouvons penser que les bandes observées sur les spectres présentés sur la figure 6.7 résultent aussi de défauts situés à proximité des ions Ti^{4+} .

Pour terminer, notons qu'il existe sur le spectre d'émission de l'échantillon ds 14 irradié aux β à $5,52 \times 10^8$ Gy une faible bande très large dont le maximum est situé vers 720 nm. Celle-ci est repérée par une flèche sur le spectre d'émission du verre ds 14 irradié à $5,53 \times 10^8$ Gy inclus dans la figure 6.7. La position du maximum de cette bande est très proche de la bande d'émission du laser titane - saphir, centrée vers 750 - 760 nm [10,11]. Or notre étude par RPE a montré que l'irradiation aux β d'échantillons de verre ds 14 entraînait la formation d'ions Ti^{3+} en coordinence VI. Nous pouvons donc supposer que la faible bande observée vers 720 nm dans ds 14 irradié à $5,53 \times 10^8$ Gy est due aux ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Le fait que nous n'observions pas cette bande sur le spectre d'émission de l'échantillon irradié à la plus forte dose s'explique par le changement de coordinence des ions Ti^{3+} montré pour des doses intégrées supérieures ou égales au giga-gray.

Résumé

Dans ce chapitre nous avons étudié par photoluminescence la réponse de nos échantillons à différentes excitations. Nous observons ainsi plusieurs bandes d'émission que nous attribuons à différentes espèces.

- Excitation à 266 nm : nous observons une large bande d'émission centrée à 490 nm que nous attribuons aux ions Ti^{4+} . Les temps de vie associés à cette bande sont de 0,151 et 1,5 ms (méthode doublement exponentielle) ou bien 1,97 ms (méthode de Reisfeld).
- Excitation à 355 nm : nous observons deux bandes. La première, située à 500 nm est attribuée à des ions Ti^{4+} . La seconde, située à 590 nm, disparaît progressivement lorsqu'on laisse l'échantillon sous le faisceau laser incident. Elle est attribuée à des ions Ti^{3+} ou à des défauts formés près des ions Ti^{4+} mais les mécanismes en jeu ne sont pas clairement établis.
- Excitation à 532 nm : nous observons deux bandes. La première, située aussi à 590 nm n'apparaît que sur les spectres d'émission des échantillons de verre silicaté dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ est supérieur à 1. La durée de vie est très courte ($\simeq 500$ ns). L'origine de cette bande n'est pas clairement établie et elle pourrait résulter d'ions Ti^{3+} ou de défauts situés à proximité d'ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} . La deuxième bande est située à 720 nm et semble avoir pour origine des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$.

Bibliographie

- [1] A. Shutz, D. Ehrhart, M. Dubiel, X. Yang, B. Mosel, and H. Eckert. A multi-method characterization of borosilicate glasses doped with 1 up to 10 mol *Glass Science and Technology*, 77(6) :295–304, 2004.
- [2] L. Andrade, S. Lima, A. Novatski, A. Neto, M. Bento, A. AND Baesso, F. Gandra, Y. Guyot, and G. Boulon. Spectroscopic assignments of Ti^{3+} and Ti^{4+} in titanium-doped OH^- free low-silica calcium aluminosilicate glass and role of structural defects on the observed long lifetime and high fluorescence of Ti^{3+} . *Physical review B*, 78 :224202, 2008.
- [3] G. Krishna, Y. Gandhi, and N. Veeraiyah. Luminescence spectroscopy of Ti ions in Li_2O - CaF_2 - P_2O_5 glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 128(4) :631–634, 2008.
- [4] R. Reisfeld and A. Kisilev. Transparent glass - ceramics doped by chromium(III). *Journal of Non Crystalline Solids*, 91 :333–350, 1987.
- [5] F. Gan and H. Liu. Luminescence of titanium containing fluorophosphate glass. *Journal of Luminescence*, 31-32 :348–350, 1984.
- [6] L. Andrade, S. Lima, A. Novatski, P. Udo, N. Astrath, A. Medina, A. Bento, M. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon. Long fluorescence lifetime of Ti^{3+} doped low silica calcium aluminosilicate glass. *Physical Review Letters*, 100 :027402, 2008.
- [7] L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. *Journal of Non Crystalline Solids*, 239 :16–48, 1998.
- [8] K. Kitamura, N. Iyi, and S. Inoue. Visible orange photoluminescence in a barium titanate $BaTiSi_2O_7$. *Applied Physics Letters*, 88 :151903, 2006.
- [9] N. Kodama and M. Yamaga. Crystal characterization and optical spectroscopy of Ti^{3+} -doped $CaGdAlO_4$ crystals. *Physical Review B*, 57 :811–817, 1998.
- [10] P. Moulton. Spectroscopic and laser characteristics of $Ti:Al_2O_3$. *Journal of Optical Society of America*, 3 :125–133, 1986.
- [11] S. Kück. Laser-related spectroscopy of ion-doped crystals for tunable solid-state lasers. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 72 :515–562, 2001.

Chapitre 7

Discussion

7.1 Unicité de la décomposition en spectres RPE élémentaires

Nous avons identifié au chapitre 5 par simulation les spectres RPE élémentaires des trois sites s_I , s_{II} et s_{III} et leurs paramètres. Il est toutefois essentiel de souligner que la décomposition que nous avons proposée n'est pas unique : il est possible qu'une combinaison linéaire de trois autres spectres RPE caractérisés par des paramètres RPE différents permettent aussi de reproduire l'ensemble de nos spectres RPE expérimentaux.

Dans notre cas, nous avons testé au cours de nos travaux de nombreuses autres solutions faisant intervenir des spectres RPE variés et nous n'avons retenu au final que la solution permettant de reproduire le plus fidèlement possible le plus grand nombre de spectres RPE expérimentaux. Cela plaide en faveur des spectres que nous avons proposé. Toutefois, un autre développement de notre travail serait de comparer les spectres RPE élémentaires s_I , s_{II} et s_{III} avec les spectres d'ions Ti^{3+} dans un environnement connu comme par exemple des spectres RPE d'ions Ti^{3+} dans des cristaux. Cette approche a déjà été utilisée par exemple par H. Bohm et G. Bayer [1]. Nous avons pour notre part commencé à la mettre en oeuvre en synthétisant notamment des spinelles dopées titane $\text{Ti}:\text{XAl}_2\text{O}_4$ où $\text{X} = \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Ba}$. L'ensemble de ces travaux sont présentés au chapitre 13.2.

7.2 Spéciation des ions Ti^{3+} produits sous irradiation ionisante dans les verres : interactions titane - défauts

Sous irradiation ionisante, une partie des ions Ti^{4+} contenus dans nos échantillons est réduit en ions Ti^{3+} . Mais, au cours de nos travaux, nous n'avons pas mesuré le nombre d'ions Ti^{3+} effectivement formés. Nous avons simplement employé différentes méthodes qui donnent chacune accès à une quantité différentes d'ions Ti^{3+} .

La spectroscopie RPE permet d'observer les ions paramagnétiques tels que Ti^{3+} . Toutefois, si plusieurs espèces paramagnétiques comme des défauts d'irradiation sont localisés à proximité des ions Ti^{3+} , des phénomènes d'interaction dipolaire peuvent entraîner un élargissement du spectre RPE des ions Ti^{3+} . Cet élargissement peut conduire à la disparition du spectre RPE d'une population de Ti^{3+} et donc à l'observation sur le spectre d'une quantité d'ions inférieure à la quantité d'ions réellement présente dans l'échantillon. De la même façon, des processus de quenching de la luminescence (quenching par concentration par exemple) peuvent empêcher l'observation de bandes d'émission de certains échantillons. Enfin, on aurait pu penser déduire les quantités d'ions Ti^{3+} formées à partir des quantités d'ions Ti^{4+} dans chacun des environnements mais nous avons montré précédemment qu'il existait différentes efficacités de réduction pour les ions Ti^{4+} contenus dans les différents sites. Globalement, on peut donc considérer que chacune de nos méthodes expérimentales ne nous donne accès qu'à une partie des ions Ti^{3+} présents dans nos échantillons.

En supposant que nous n'avons observé en RPE qu'une partie des ions Ti^{3+} effectivement présents dans la matrice, nous pouvons proposer de nouvelles hypothèses pour expliquer certains de nos résultats. Par exemple, nous avons vu que par RPE à une même dose, la quantité d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation γ pouvait être nettement supérieure à celle formée sous irradiation β . Bien que le débit d'irradiation β soit bien supérieur au débit d'irradiation γ , on devrait observer pour une dose donnée la même quantité d'ions Ti^{3+} . Pour expliquer que nous observions des comportements différents, nous pouvons alors supposer que les défauts d'irradiation produits par irradiation à fort débit de dose sont préférentiellement localisés à proximité des ions Ti^{3+} , c'est à dire dans des zones contraintes par le dopant titane. Dans ce cas, il est possible que l'interaction dipolaire entre les défauts et les ions Ti^{3+} masque en RPE une partie du signal des défauts et une partie du signal des ions Ti^{3+} . Cela pourrait expliquer l'apparente efficacité supérieure de l'irradiation γ .

Pour connaître la quantité exacte d'ions Ti^{3+} présentes dans nos échantillons, nous pourrions utiliser d'autres méthodes expérimentales telles que des dosages chimiques ou la spectroscopie d'absorption.

7.3 Relation entre les sites RPE et l'environnement du Ti^{3+}

Dans la littérature, de nombreux travaux ont porté sur l'étude par spectroscopie RPE des ions Ti^{3+} formés dans les verres. Nous en avons déjà présenté plusieurs lors de notre revue bibliographique (§2.3.6) ou au cours de nos travaux (cf. par exemple §4.2). Si nous examinons ces articles dans leur ensemble, nous pouvons remarquer que, bien que les spectres RPE obtenus soient très différents en termes de valeurs de g et de forme, de nombreux auteurs attribuent immédiatement les spectres qu'ils obtiennent à des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Autrement dit, les auteurs concluent en général directement à une coordinence VI sans pour autant examiner la possibilité d'autres environnements ou d'autres coordinences pour les ions Ti^{3+} . Par exemple, Y. Kim et P. Bray [2] attribuent à des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ un spectre RPE caractérisé par $g_{\perp} = 1,975$ et $g_{\parallel} = 1,89$ obtenu lors de l'étude d'un verre $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ irradié aux γ alors que S. Arafa et A. Bishay [3] attribuent eux aux ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ contenus dans un verre $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$ irradié aux γ un spectre RPE très symétrique défini par $g \simeq 1,942$. N. Iwamoto *et al.* [4] relie les ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ à une raie RPE observée à $g = 1,93$. A. Paul [5] quant à lui conclue à ce même environnement que les ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ dans des verres $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ synthétisés sous atmosphère réductrice caractérisés par des spectres RPE du Ti^{3+} définis par des valeurs de g comprises entre 1,914 et 1,949. Pour justifier les valeurs de g qu'ils mesurent, les auteurs invoquent principalement l'existence de différentes distorsions de l'environnement des ions Ti^{3+} en coordinence octaédrique.

En revanche, de nombreuses études en particulier par spectroscopie EXAFS ou Raman mettent en évidence la possible existence au sein des verres silicatés d'ions Ti^{4+} dans trois coordinences différentes : $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. Or lorsque la dose totale intégrée est inférieure au giga-gray¹, les irradiations aux β induisent principalement des processus d'ionisation. La part de processus balistique peut être négligée et il est donc légitime de supposer dans ce cas une réduction directe des ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} sans changement de coordinence.

Nos travaux de RPE ont permis de mettre en évidence l'existence de différents sites des ions Ti^{3+} que nous avons appelés s_I , s_{II} et s_{III} . Nous avons alors montré que le site s_I était un site de coordinence supérieure aux coordinences des sites s_{II} et s_{III} . En nous basant sur ce résultat ainsi que sur le spectre RPE du site s_I , nous avons conclu que le site s_I correspondait à des ions en coordinence VI. Ensuite, en comparant les proportions d'ions Ti^{3+} formées aux proportions d'ions Ti^{4+} déterminées dans la littérature par spectroscopie XANES, nous avons conclu que le site s_{III} pouvait correspondre à des ions Ti^{3+} en coordinence V sous forme de pyramide à base carrée. Les différentes largeurs anisotropes

1. Rappelons que sous irradiation β , une dose totale intégrée proche du giga gray constitue un cas particulier car comme nous l'avons déjà indiqué, il peut dans ce cas exister des processus de migration des alcalins et des ions O^{2-} pouvant induire des changements de coordinence.

que nous observons viennent d'ailleurs corroborer cette conclusion. En effet, nous avons remarqué qu'il existait deux très importantes largeurs anisotropes s_1 et s_2 . Ces deux largeurs sont bien supérieures à la largeur isotrope. Nous concluons donc qu'il existe une direction privilégiée dans l'environnement des ions Ti^{3+} du site s_{III} dans laquelle la variabilité de l'environnement est bien plus faible que dans les deux autres directions. Or, un environnement de pyramide à base carrée impose l'existence d'une double liaison $\text{Ti} = \text{O}$ (liaison titanyl) et de quatre liaisons simples $\text{Ti} - \text{O}$. Intuitivement, on comprend que la liaison π sera bien plus rigide que les liaisons $\text{Ti} - \text{O}$. La latitude de variation de l'environnement des ions Ti^{3+} au sein d'une pyramide à base carrée sera donc bien plus limitée dans la direction de la liaison π que dans les directions des autres liaisons. La différence de largeur anisotrope peut donc être attribuée à cette différence de rigidité de liaison.

Le site s_{II} est lui plus problématique. En effet, nous avons vu que la coordinence de cet environnement était nécessairement inférieure à la coordinence de l'environnement s_I , c'est à dire nécessairement inférieure à VI. Au contraire, nous avons vu en comparant les proportions d'ions Ti^{3+} dans chacun des environnements avec les proportions d'ions Ti^{4+} déterminées par spectroscopie XANES que le site s_{II} pouvait correspondre à des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$. Pour lever cette ambiguïté nous avons proposé de considérer que le site s_{II} correspondait soit à un environnement de coordinence V sous forme de bi-pyramide soit à un environnement de coordinence VI comportant une forte distorsion trigonale. Il faut alors souligner que cette dernière géométrie a très rarement été observée dans la littérature. Selon F. Farges [6] cet environnement n'a été observé de façon claire que dans la zirconolite $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ au contraire de l'environnement sous forme de pyramide à base carrée observé dans de nombreux composés. On peut alors se demander si la géométrie sous forme de bi-pyramide est réellement possible. L'existence de trois valeurs de g différentes pour le spectre RPE du site s_{II} interdit de considérer un environnement de coordinence VI sous forme d'un polyèdre régulier ou comportant au moins un axe de symétrie axiale (polyèdre comprimé ou allongé). Si les ions Ti^{3+} sont en coordinence VI alors leur polyèdre de coordination est forcément soumis à une importante distorsion rhombique. Nous proposons alors d'attribuer le site s_{II} à une géométrie de coordinence VI dont l'un des atomes est fortement déplacé, c'est à dire tendant vers une géométrie de coordinence V sous forme de bi-pyramide trigonale.

Au final, nous concluons donc à l'existence dans les verres $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ irradiés aux β de trois sites différents des ions Ti^{3+} . Par rapport à la bibliographie c'est donc l'un des principaux apports de nos travaux.

7.4 Niveaux d'énergie des sites de Ti^{3+}

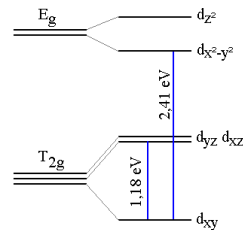
Grâce à la simulation de spectre RPE, nous avons calculé les différences probables d'énergie entre les différents niveaux des ions Ti^{3+} dans les différents sites. Toutefois, il faut souligner que notre méthode de calcul ne peut être considérée comme étant exacte. En effet, comme nous l'avons dit au paragraphe précédent, les spectres élémentaires associés aux trois sites s_I , s_{II} et s_{III} ne sont pas forcément l'unique solution possible. Ensuite, le modèle de calcul que nous avons utilisé présente de nombreuses approximations notamment lorsque nous avons évalué l'effet d'une distorsion rhombique sur l'éclatement des niveaux d'énergie. Enfin, il ne faut pas oublier non plus que dans le cas des ions $[V]Ti^{3+}$ en coordinence sous forme de pyramide à base carrée, l'éclatement des niveaux d'énergie dépend en particulier de θ , l'angle entre les ions de la base de la pyramide.

Pour conclure plus précisément, il aurait été intéressant de disposer des spectres d'absorption optique de nos échantillons. Nous avons procédé à de nombreux essais mais en raison de l'état de surface (cf. annexe C) et de la petite taille (de l'ordre de 25 mm^2) de nos échantillons, nous n'avons pu obtenir un ensemble complet de spectres exploitables. Nous nous sommes donc appuyés sur la littérature car de très nombreux auteurs ont étudié les bandes d'absorption engendrées par les ions Ti^{3+} dans des verres et/ou des cristaux. Le tableau 7.1 présente la position des bandes d'absorption attribuées aux ions Ti^{3+} en coordinence VI dans les verres ou les cristaux.

Comme dans le cas des valeurs de g , nous voyons qu'il y a une très forte dispersion sur environ 350 nm des bandes d'absorption attribuées aux ions Ti^{3+} . Malgré tout, remarquons que certains auteurs ont observé des bandes d'absorption situées à des énergies très proches de celles que nous avons déterminées à partir de valeurs de g . Par exemple, nous avons calculé que les paramètres de g du site s_I engendraient une différence de niveau d'énergie de 19462 cm^{-1} . Cela correspond à un écart permettant l'absorption d'un photon dont la longueur d'onde vaut environ 514 nm. Dans la littérature, S. Arafa et F. Assabghy [7] ont enregistré les spectres RPE et les spectres d'absorption de verre $SiO_2 - Na_2O - TiO_2$ irradiés aux rayons X. Ils observent tout d'abord des spectres RPE caractérisés par $g_{//} \simeq 1,9413$ et $g_{\perp} = 1,9693$ donc très proches du spectre RPE de s_I . D'autre part, ils observent des spectres d'absorption complexes qu'ils décomposent en quatre bandes d'absorption dont une située à 2,4 eV (516 nm soit 19380 cm^{-1}) et attribuée aux ions Ti^{3+} en coordinence VI. En nous appuyant sur ces travaux ainsi que sur nos résultats, nous pouvons attribuer aux ions Ti^{3+} dans le site s_I le diagramme énergétique présenté sur la figure 7.1.

Soulignons ensuite que R. Rao *et al.* [12] ont enregistré le spectre d'absorption des verres $Li_2O - MgO - B_2O_3$. Ils observent deux bandes d'absorption à 515 et 679 nm qu'ils attribuent respectivement aux transitions ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ et ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ des ions $[VI]Ti^{3+}$ dans un octaèdre soumis à une distorsion

λ_{abs} (nm)	Matrice	Réf.
400	SiO ₂ - Na ₂ O	[7]
496-520	AF - PbO - B ₂ O ₃ (A=Li, Na, K)	[8]
500	B ₂ O ₃ - CaO	[3]
510	Li ₂ O - CaF ₂ - P ₂ O ₅	[9]
512 - 524	NaF - PbO - B ₂ O ₃	[10]
\simeq 515	PbO - Sb ₂ O ₃ As ₂ O ₃	[11]
515	Li ₂ O - MgO - B ₂ O ₃	[12]
516	Na ₂ O - SiO ₂ - TiO ₂	[7]
519	ZnO - ZnF ₂ - B ₂ O ₃	[13]
529	P - Na - Mg - F - Ca - Sr - Ba - Al	[14]
530	Li ₂ O - SiO ₂	[15]
530	SiO ₂ - Na ₂ O - B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	[16]
540	PbO - K ₂ O - SiO ₂	[17]
560	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[18]
560	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[19]
565	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[20]
570	SiO ₂ - K ₂ O	[21]
635	SiO ₂ - K ₂ O	[21]
640	PbO - K ₂ O - SiO ₂	[17]
674 - 683	PbO - Sb ₂ O ₃ - As ₂ O ₃	[11]
679	Li ₂ O - MgO - B ₂ O ₃	[12]
680	Li ₂ O - CaF ₂ - P ₂ O ₅	[9]
685	P - Na - Mg - F - Ca - Sr - Ba - Al	[14]
685	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[19]
692 - 714	AF - PbO - B ₂ O ₃ (A = Li, Na, K)	[8]
695	ZnO - ZnF ₂ - B ₂ O ₃	[13]
697	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[18]
704 - 722	NaF - PbO - B ₂ O ₃	[10]
725	P ₂ O ₅ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃	[20]
755	SiO ₂ - Na ₂ O - B ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	[16]
769	B ₂ O ₃ - CaO	[3]

TABLEAU 7.1 – Bandes d'absorption attribuées aux ions Ti³⁺ dans les verres.FIGURE 7.1 – Diagramme d'énergie proposé pour un ion Ti³⁺ dans le site 6I.

tétragonale. De même, B. Raghavaiah *et al.* [11] ont quant eux étudié les bandes d'absorption des verres $PbO - Sb_2O_3 - As_2O_3$. Ils obtiennent aussi deux bandes d'absorption situées vers 512 et 680 nm qu'ils attribuent aux mêmes transitions que R. Rao *et al.*. Ces deux études rapportent donc une bande d'absorption similaire à celle rapportée par S. Arafa et F. Assabghy. Toutefois, ces derniers n'observent pas la bande à 679 nm. De surcroît, B. Raghavaiah *et al.* et R. Rao *et al.* rapportent des spectres RPE de Ti^{3+} caractérisés par $g = 1,93$ et très différents du spectre de s_I . Ces deux différences, que nous pouvons à priori attribuer à la différence de composition chimique des échantillons, limitent donc l'accord entre nos travaux et ceux de ces auteurs.

Passons maintenant au cas du site s_{II} . Par le calcul nous avons obtenu trois valeurs possibles pour la différence δ_3 définie sur la figure 5.18 : 9525, 15147 ou 25666 cm^{-1} soit respectivement pour les deux dernières valeurs, des transitions possibles pour des longueurs d'ondes de 660 et 390 nm. Il est alors très intéressant de constater que X. Zhu *et al.* [17] ont observé sur le spectre d'absorption d'un verre $PbO - TiO_2 - K_2O - SiO_2$ deux bandes d'absorption situées respectivement à 540 et 660 nm. Sur une base bibliographique, X. Zhu *et al.* attribuent ces deux bandes d'absorption aux transitions ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$ d'ions $[^{VI}]Ti^{3+}$. Toutefois, ces auteurs ne considèrent pas la possibilité d'ions $[^V]Ti^{3+}$ mais seulement la possibilité d'ions $[^{IV}]Ti^{3+}$ ou $[^{VI}]Ti^{3+}$. Par ailleurs, nous avons montré au paragraphe 5.1.2 que le spectre RPE des ions Ti^{3+} dans le site s_{II} est très proche du spectre RPE rapporté par V. Laguta *et al.* [22] pour des ions Ti^{3+} dans des cristaux de $PbTiO_3$. Si nous considérons que les atomes de titane s'insère au moins en partie près des atomes de plomb alors nous pouvons ré-interpréter les résultats de X. Zhu *et al.* et considérer que la bande d'absorption observée à 660 nm est engendrée non pas par des ions $[^{VI}]Ti^{3+}$ mais par des ions $[^V]Ti^{3+}$ entourés d'une bi-pyramide d'oxygènes. La seconde bande d'absorption observée à 2,3 eV (538 nm) par X. Zhu *et al.* pourrait alors être attribuée à des ions $[^V]Ti^{3+}$ sous forme d'une pyramide à base carrée. En effet, la simulation de spectre RPE a montré dans notre cas que les paramètres RPE du site s_{III} pouvaient engendrer des absorptions à 18582 cm^{-1} soit précisément 2,3 eV. Si nous considérons effectivement que la différence de niveau d'énergie δ_3 vaut, parmi les trois possibilités, 15147 cm^{-1} , nous pouvons alors conclure immédiatement sur l'attribution des deux autres différences d'énergie δ_1 et δ_2 (cf. tableaux 5.5 et 5.6 ainsi que les relations 5.17 à 5.19 page 130). Nous construisons alors pour les ions Ti^{3+} dans le site s_{II} le diagramme d'énergie représenté sur la figure 7.2.

Terminons maintenant par le site s_{III} . Nous avons remarqué que la valeur de δ_1 pouvait être égale à 18582, 8844 ou 5184 cm^{-1} . La première valeur correspond à une bande d'absorption de 538 nm et nous avons souligné que cette valeur avait déjà été observée par X. Zhu *et al.* K. Morinaga *et al.* [15] ont enregistré les spectres d'absorption de nombreux verres silicatés et boratés. Dans le cas d'un verre SiO_2

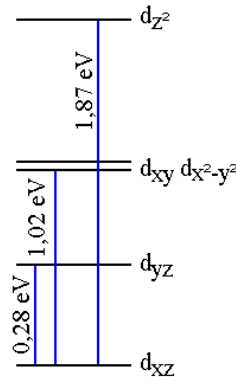


FIGURE 7.2 – Diagramme d'énergie proposé pour un ion Ti^{3+} dans le site s_{II} .

- $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, ils observent la présence d'une bande d'absorption correspondant à un champ cristallin de 18530 cm^{-1} . A. Schutz *et al.* [16] attribuent aux ions $[\text{VI}]\text{Ti}^{3+}$ contenus dans des verres $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ une intense bande d'absorption à 530 nm et une plus faible à 755 nm . Ces auteurs parlent simplement d'un ion Ti^{3+} dans un octaèdre d'oxygènes soumis à une très forte distorsion par effet Jahn-Teller en prenant toutefois en compte la possible présence au sein des verres d'ions $[\text{IV}]\text{Ti}^{4+}$, $[\text{V}]\text{Ti}^{4+}$ et $[\text{VI}]\text{Ti}^{4+}$. En nous basant sur ces travaux nous pourrions attribuer à la différence δ_1 la valeur 18582 cm^{-1} . Puisque par définition $\delta_2 > \delta_3$ alors au final, $\delta_2 = 2211 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta_3 = 1287 \text{ cm}^{-1}$.

7.5 Rôle du facteur $\frac{NBO}{T}$ dans l'émission lumineuse

Lors de notre étude par photoluminescence, nous avons montré que, sous une excitation à 532 nm , nous n'observons une bande à 590 nm que sur les spectres des échantillons dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ était supérieur à 1. Étant donné qu'il existe plusieurs sites des ions Ti^{3+} dans ces verres, nous pouvons penser que l'émission dépend de la nature du site des ions Ti^{3+} . Or, nous avons vu que deux échantillons présentant le même spectre RPE, c'est à dire la même proportion d'ions Ti^{3+} dans les différents sites, pouvaient avoir des propriétés optiques différentes. Par exemple, les verres silicatés ds 8 et ds 12 irradiés à $5,53 \times 10^8 \text{ Gy}$ donnent le même spectre RPE mais ds 8 ne présente pas d'émission alors que ds 12 présente la bande d'émission à 590 nm .

Dans une étude sur les relations entre la luminescence et la structure cristalline des titanates [23], B. Bouma et G. Blasse montrent que le degré de connexion des unités de titane conditionne l'existence d'une bande d'émission. Les composés étudiés contiennent soit des octaèdres de titane, soit des unités de TiO_5 . L'émission la plus intense est observée lorsque le composé étudié contient des unités isolées de

titane. Au contraire, plus ces unités sont connectées entre elles, plus la température de quenching diminue et donc plus il est difficile d'observer une émission à température ambiante. De même, Y. Takahashi *et al.* [24] suggèrent que l'émission orange à température ambiante de $BaTiSi_2O_7$ dépend de l'existence de pyramides de TiO_5 totalement isolées. D'autres études ont montré que dans des composés tels que $BaTiO_3$ dopé Mn [25], $SrTiO_3$ [26] ou Li_2TiSiO_5 [27], l'existence d'une émission lumineuse dépendait du degré de désordre existant dans le réseau cristallin. C. Pinhero *et al.* [26] concluent en particulier que la présence de liaisons pendantes dans $SrTiO_3$ engendre l'existence d'états d'énergie supplémentaires dans le gap du matériaux et permettent donc l'existence d'une bande de photoluminescence à température ambiante. Dans notre cas nous pouvons supposer que des processus similaires expliquent la dépendance au rapport $\frac{NBO}{T}$ des bandes d'émission observées. Ainsi, plus le rapport $\frac{NBO}{T}$ d'un verre est élevé, plus le nombre de liaisons pendantes et d'unités de titane isolées est élevé et plus il est facile de former des états d'énergie pouvant conduire à une émission à température ambiante.

Toutefois, outre ces travaux, nous pouvons également faire une seconde hypothèse : le fait de rajouter des NBO peut isoler les unités de titane et limiter peut être ainsi les processus de transfert d'énergie non radiatifs dont l'efficacité décroît lorsque la distance entre donneur et accepteur d'énergie augmente.

Au final, nous avons donc plusieurs hypothèses susceptibles d'expliquer la dépendance de l'émission au rapport $\frac{NBO}{T}$. Pour conclure, il serait intéressant de procéder à de plus amples études, par exemple par simulation numérique à l'image des travaux cités précédemment.

Bibliographie

- [1] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [2] Y.M. Kim and P.J. Bray. Electron spin resonance studies of gamma-irradiated alkali titanate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2) :716–723, 1970.
- [3] S. Arafa and A. Bishay. ESR and optical absorption spectra of irradiated borate glasses containing titanium. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11 :75–82, 1970.
- [4] N. Iwamoto, H. Hidaka, and Y. Makino. State of Ti^{3+} ion and Ti^{3+} - Ti^{4+} redox reaction in reduced sodium silicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :131–141, 1983.
- [5] A. Paul. Optical and esr spectra of titanium (III) in Na_2O - B_2O_3 and Na_2O - P_2O_5 glasses. *Journal of Materials Science*, 10 :692–696, 1975.
- [6] F. Farges. Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites : A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge. *Journal of Non Crystalline Solids*, 204 :53–64, 1996.
- [7] S. Arafa and F. Assabghy. Titanium impurity center induced in irradiated silicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 45(12) :5269–5271, 1974.
- [8] R. Nageswara, Laxmi Kanth, R. Krishna, and N. Veeraiah. Influence of titanium ions on optical properties of AF-PbO- B_2O_3 glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 95 :373–386, 2005.
- [9] G. Krishna, Y. Gandhi, and N. Veeraiah. Luminescence spectroscopy of Ti ions in Li_2O -CaF $_2$ - P_2O_5 glass ceramics. *Journal of Luminescence*, 128(4) :631–634, 2008.
- [10] N. Rao, L. Kanth, D. Rao, and N. Veeraiah. Influence of titanium ions on optical properties of AF-PbO- B_2O_3 glasses. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 95 :373–3786, 2005.
- [11] B. Raghavaiah, C. Laxmikanth, and N. Veeraiah. Spectroscopic studies of titanium ions in PbO-Sb $_2$ O $_3$ -As $_2$ O $_3$ glass system. *Optics Communications*, 235(4-6) :341–349, 2004.
- [12] R. Rao, D. Rao, and N. Veeraiah. The role of titanium ions on structural, dielectric and optical properties of Li_2O -MgO- B_2O_3 glass system. *Material Chemistry and Physics*, 87(2-3) :357–369, 2004.
- [13] G. Naga Raju, Y. Gandhi, R. N. Srinivasa, and N. Veeraiah. Study on the influence of TiO $_2$ on the insulating strength of ZnO-ZnF $_2$ - B_2O_3 glasses by means of dielectric properties. *Solid State Communications*, 139 :64–69, 2006.
- [14] F. Gan and H. Liu. Luminescence of titanium containing fluorophosphate glass. *Journal of Luminescence*, 31-32 :348–350, 1984.
- [15] K. Morinaga, H. Yoshida, and H. Takebe. Compositional dependence of absorption spectra of Ti^{3+} in silicate, borate and phosphate glasses. *Journal of American Ceramic Society*, 77 :3113–3118, 1994.
- [16] A. Shutz, D. Ehrt, M. Dubiel, X. Yang, B. Mosel, and H. Eckert. A multi-method characterization of borosilicate glasses doped with 1 up to 10 mol *Glass Science and Technology*, 77(6) :295–304, 2004.
- [17] X. Zhu, Q. Li, N. Ming, and Z. Meng. Origin of optical nonlinearity for Pbo, TiO $_2$, K $_2$ O, and SiO $_2$ optical glasses. *Applied Physics Letters*, 71(7) :867–869, AUG 18 1997.
- [18] L. Bausa, F. Jaque, J. Garcia Sole, and A. Duran. Photoluminescence of Ti^{3+} in P_2O_5 - Na_2O -Al $_2$ O $_3$ glass. *Journal of Materials Science*, 23 :1921–1922, 1988.

- [19] L. Bausa, F. Jaque, J. Garcia, R. Cases, and A. Duran. Photoluminescence of Ti^{3+} in phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, 40-41 :193–194, 1988.
- [20] L.E. Bausa and J. Garcia Solé. Characterization of titanium induced optical absorption bands in phosphate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 127 :267–272, 1991.
- [21] N. Abd El-Shafi and M. Morsi. Optical absorption and infrared studies of some silicate glasses containing titanium. *Journal of Materials Science*, 32 :5185–5189, 1997.
- [22] V. Laguta, M. Glinchuk, I. Bykov, and Y. Maksimenko. Impurity centers in PbTiO_3 single crystals : An electron-spin-resonance analysis. *Physical Review B*, 54 :12353–12360, 1996.
- [23] B. Bouma and G. Blasse. Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 56 :261–265, 1995.
- [24] K. Kitamura, N. Iyi, and S. Inoue. Visible orange photoluminescence in a barium titanosilicate $\text{BaTiSi}_2\text{O}_7$. *Applied Physics Letters*, 88 :151903, 2006.
- [25] M. Gurgel, J. Espinosa, A. Campos, I. Rosa, M. Joya, A. Souza, M. Zaghet, P. Pizani, E. Leite, J. Varela, and E. Longo. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO :Mn powder : experimental and theoretical modeling. *journal of luminescence*, 126 :771–778, 2007.
- [26] C. Pinheiro, E. Longo, E. Leite, F. Pontes, R. Magnani, J. Varela, P. Pizanni, T. Boschi, and F. Lanciotti. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 . *Applied physics A*, 77 :81–85, 2003.
- [27] E. Orhan, V. Albarici, M. Escote, M. Machado, P. Pizani, E. Leite, J. Sambrano, J. Varela, and E. Longo. A DFT rationalization of the room temperature photoluminescence of $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$. *Chemical Physics Letters*, 398 :330–335, 2004.

Deuxième partie

Verres alumino-borosilicatés

Chapitre 8

Structure des verres alumino-borosilicatés dopés titane

Nous allons présenter les modèles structuraux permettant de décrire les verres alumino-borosilicatés. Nous commencerons par le cas simple d'un verre $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ puis nous passerons au cas plus complexe d'un modèle prenant en compte la présence d'aluminium dans le verre. La description de ces différents modèles nous permettra de mieux comprendre l'évolution de la structure de nos échantillons en fonction de leur composition chimique. Dans un second temps nous étudierons par spectroscopie Raman l'influence de la dose ou de la composition chimique sur la structure de nos échantillons.

8.1 Modèles structuraux

8.1.1 Modèles structuraux des verres $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Rappelons tout d'abord que dans un verre, les ions silicium forment des unités SiO_4 sous forme de tétraèdres d'oxygènes. Ces oxygènes peuvent être reliés à deux tétraèdres et on dit alors qu'ils sont pontants (*Bridging Oxygens, BO*). Au contraire, lorsqu'un oxygène n'est relié qu'à un seul tétraèdre, on parle d'oxygène non-pontant (*Non-bridging Oxygens, NBO*). A partir de ces considérations simples, plusieurs auteurs ont bâti des modèles pour décrire la structure des verres contenant du bore. Ainsi, Y. Yun [1], W. Dell [2] et P. Bray [1,2] ont en particulier étudié par résonance magnétique nucléaire la structure des verres boro-silicaté ($\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). Leurs travaux montrent tout d'abord que les atomes de bore peuvent s'insérer de deux façons différentes dans la matrice vitreuse : d'une part sous

forme d'unités BO_4 où un atome de bore est entouré d'un tétraèdre d'oxygènes et d'autre part sous forme d'unités de BO_3 où un atome de bore est entouré de trois atomes d'oxygène. Ces unités BO_3 et BO_4 peuvent comporter un ou plusieurs oxygènes non pontants et peuvent également s'associer entre elles pour former des cycles complexes tels que des anneaux de diborate, metaborate, reedmegnerite ou autres, tels que présentés sur la figure 8.1.

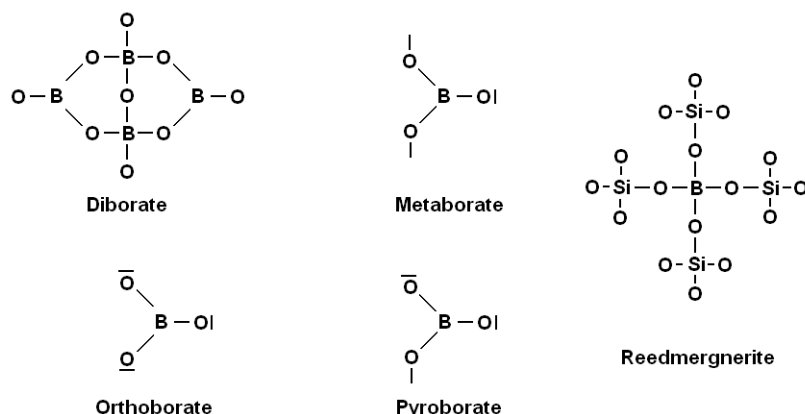


FIGURE 8.1 – Quelques unités structurales auxqueltes participent les ions bore dans les verres borosilicatés.

Les travaux de Y. Yun, W. Dell et P. Bray montrent alors que la proportion d'unités de BO_3 , BO_4 et de NBO détermine la structure du verre et dépend de la quantité d'alcalins Na_2O du verre. Les auteurs proposent un modèle calculatoire de la structure du verre basé sur trois coefficients ainsi définis :

$$K = \frac{[\text{SiO}_2]}{[\text{B}_2\text{O}_3]} ; R = \frac{[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{B}_2\text{O}_3]} \text{ et } N_4 = \frac{[\text{BO}_4]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}$$

où les quantités entre crochets sont des concentrations toutes exprimées dans la même unité. Les différents coefficients K , R et N_4 sont donc sans dimension.

Après avoir défini ces quantités, les auteurs proposent de calculer la valeur de K et de R et énoncent alors plusieurs règles pour connaître la valeur de N_4 . Par exemple, si $K \leq 8$ et $R < 0,5$, les auteurs affirment que le système étudié se comporte comme un système binaire alcalin - bore. Tout les ions Na^+ sont dans ce cas utilisés pour former des unités de BO_4 et on a donc $N_4 = R$.

Ce modèle permet donc de prédire la structure d'un verre boro-silicaté simplement à partir de sa composition chimique. Il ne peut en revanche s'appliquer directement au cas d'un verre contenant également de l'aluminium. Dans ce cas, d'autres modèles existent et nous allons maintenant les présenter.

8.1.2 Modèles structuraux des verres Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2

Plusieurs auteurs ont étudié par différentes techniques telles que la résonance magnétique nucléaire [3, 4], la spectroscopie infra-rouge [5] ou encore la diffraction de rayons X couplée à la dynamique moléculaire [6] l'influence de l'aluminium sur la structure des verres alumino-borosilicatés. Leurs travaux montrent que lorsqu'on ajoute à un verre Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 de l'aluminium, celui-ci va entrer en compétition avec les autres espèces présentes dans le verre pour consommer les alcalins. L. Cormier [6], G. El-Damrawi et W. Müller [3] montrent que l'aluminium gagne cette compétition et consomme en tout premier les alcalins disponibles pour former des unités AlO_4 . Les alcalins ainsi consommés ne sont plus disponibles pour le bore ou les autres oxygènes et l'ajout d'aluminium à un verre de composition Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 entraîne donc une diminution du nombre d'unités BO_4 formées au profit du nombre d'unités BO_3 [3, 4]. Autrement dit, l'ajout d'aluminium à la composition d'un verre Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 implique la diminution du coefficient N_4 . A partir de ces considérations, des travaux de G. El-Damrawi et W. Müller [3] et de leurs propres résultats, L. Du et J. Stebbins [4] redéfinissent alors les coefficients K' , R' et N'_4 par :

$$R' = \frac{R}{1 + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}}; N'_4 = \frac{N_4 + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}}{1 + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}} \text{ et } K' = \frac{K}{1 + \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{B}_2\text{O}_3]}}$$

où R , N_4 et K sont les coefficients définis précédemment par Y. Yun, W. Dell et P. Bray et les quantités entre crochets sont encore des concentrations toutes exprimées dans la même unité. En utilisant les valeurs de R' , N'_4 et K' à la place de R , N_4 et K dans les règles énoncées par Y. Yun, W. Dell et P. Bray on est alors en mesure de connaître la proportion d'unités de BO_4 , de BO_3 et de NBO dans l'échantillon considéré.

Ces différents modèles nous seront utiles pour comprendre la structure de nos échantillons. Maintenant, nous allons voir quels modèles nous permettent de prédire les modes d'insertion du titane dans les verres alumino-borosilicatés.

8.1.3 Modes d'insertion du titane dans les verres Al_2O_3 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2

Nous avons vu lors de notre étude de la structure des verres silicatés que le titane s'insérait dans les verres sous forme d'ions Ti^{4+} pouvant exister dans trois environnements différents en fonction de la concentration en alcalins : $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ ou $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$.

En premier lieu, nous pouvons raisonnablement supposer que dans un verre alumino-borosilicaté le titane s'insérera aussi sous forme d'ions Ti^{4+} et non pas d'ions Ti^{3+} . Cela a été observé par X.

Yang *et al.* [7] dans une étude par spectroscopie XANES du titane dans les verres borosilicatés et sera confirmé dans la suite de ce document par l'étude du spectre RPE d'un verre alumino-borosilicaté dopé en titane mais non irradié. En second lieu, nous pouvons supposer que la coordinence des ions Ti^{4+} sera déterminée dans les verres alumino-borosilicatés de la même façon que dans les verres silicatés, c'est à dire par le nombre d'alcalins disponibles pour chaque ion Ti^{4+} . Suivant cette hypothèse, nous devrions donc retrouver dans les verres alumino-borosilicatés des ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$. Dans leur étude, X. Yang *et al.* [7] adoptent dans le cas des verres borosilicatés une démarche proche de celle décrite par F. Farges dans [8] pour déterminer l'environnement des ions Ti^{4+} dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Ils observent majoritairement des ions $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et une quantité plus faible d'ions $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ dans un échantillon dont la composition est proche de la composition de notre échantillon bs 2. Ils n'observent pas d'ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$. L. Maia *et al.* [9] observent de même par spectroscopie XANES et ^{11}B -NMR l'existence d'ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ et $^{[VI]}\text{Ti}^{4+}$ dans des verres $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

En revanche, il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur la compétition entre le titane et les autres constituants du verre (silicium, bore, aluminium) pour la consommation des alcalins. Nous ne sommes donc à priori pas en mesure de déterminer par le calcul les proportions des différentes coordinences des ions Ti^{4+} dans les verres alumino-borosilicatés.

Pour terminer, nous devons mentionner la possibilité que les ions Ti^{4+} s'insèrent dans le réseau vitreux à proximité des atomes de bore en formant par exemple des liaisons $\text{Ti} - \text{O} - \text{B}$. Dans ce cas, les atomes de bore seraient les seconds voisins des atomes de Ti^{4+} . Rien ne nous permet pour le moment d'affirmer que ce soit effectivement le cas mais nous devons mentionner cette possibilité car elle nous sera utile lors de l'étude par RPE de nos échantillons.

8.1.4 Définition des rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$

Pour décrire la structure des verres silicatés SiO_2 - Na_2O - TiO_2 , nous avons défini deux rapports importants : le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et le rapport $\frac{NBO}{T}$. Il serait utile ici de définir ces rapports dans le cas des verres alumino-borosilicatés mais nous ne pouvons nous contenter de reprendre directement les mêmes définitions car, comme l'ont montré des travaux tels que ceux de G. El-Damrawi [3], l'aluminium et le bore en consommant eux aussi une partie des alcalins, peuvent former des tétraèdres ou des NBO. Il faut donc ici redéfinir ces deux rapports dans le cas des verres alumino-borosilicatés et pour cela, nous avons fait plusieurs hypothèses. Tout d'abord, nous reprenons l'hypothèse déjà citée par F. Farges [10] selon laquelle le titane possède un rôle de formateur de réseau et peut donc être décompté parmi les tétraèdres T . Ensuite, nous considérons que les cations K^+ se comportent comme Na^+ . En tenant compte des

différents coefficients chimiques¹, nous définissons le rapport $\frac{NBO}{T}$ pour un verre alumino-borosilicaté par :

$$\frac{NBO}{T} = 2 \cdot \frac{[Na_2O] + [K_2O] - [Al_2O_3] - \frac{N'_4[B_2O_3]}{2}}{[SiO_2] + [TiO_2] + [Al_2O_3] + 2[B_2O_3]}$$

où comme toujours les quantités entre crochets sont des quantités de matière et le rapport N'_4 est le rapport défini précédemment.

Il serait également important de redéfinir le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Toutefois, comme nous l'avons déjà indiqué, il existe une compétition entre les différentes espèces présentes dans le verre (bore, aluminium, titane, silicium, oxygène) pour consommer les alcalins. Étant donné que nous ne connaissons pas précisément cette compétition, nous ne pouvons à priori pas déterminer quelle quantité d'alcalins est effectivement disponible pour chaque ion Ti^{4+} . Au terme de notre étude, nous proposerons une définition du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ adaptée au cas de Ti^{3+} .

8.2 Étude par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une puissante méthode pour étudier la structure des verres. Au cours de notre étude, nous avons enregistré des spectres non seulement pour nos échantillons mais aussi pour des échantillons synthétisés antérieurement. Nous allons donc commencer par présenter rapidement ces échantillons puis nous détaillerons les résultats que nous avons obtenus en faisant varier la composition chimique ou la dose totale intégrée par nos échantillons.

8.2.1 Présentation des échantillons synthétisés par N. Ollier

La plupart des mesures par spectroscopie Raman présentées ici ont été réalisées au tout début de notre étude. Étant donné qu'à cette date nous n'avions pas encore débuté les synthèses, nous avons parfois travaillé sur d'anciens échantillons déjà synthétisés et en particulier, nous avons travaillé sur des échantillons synthétisés et irradiés par N. Ollier en 2004.

La composition chimique de ces échantillons est détaillée dans le tableau 8.1. Ils ont été synthétisés suivant le protocole et la méthode décrite au paragraphe 2.1.2 et ils sont donc globalement très proches de nos échantillons. Contrairement au cas des verres silicatés, nous n'avons pas visuellement observé de modification de la surface de ces échantillons en fonction du temps.

1. Par exemple une mole de Na_2O apporte deux ions Na^+ .

Nom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂
bso 0,5	64,67	4,11	17,12	13,59	0,5
bso 1	64,35	4,09	17,04	13,53	1,0
bso 1,5	64,02	4,07	16,95	13,46	1,5
bso 2	63,70	4,05	16,86	13,39	2,0

TABLEAU 8.1 – Composition théorique des échantillons de verre alumino-borosilicaté synthétisés par N. Ollier en 2004 (quantités exprimées en % mol).

Après synthèse, ces échantillons ont été irradiés aux β à différentes doses depuis 4×10^6 Gy jusqu'à $3,36 \times 10^9$ Gy.

8.2.2 Attribution des différentes bandes

La figure 8.2 présente les spectres Raman entre 200 et 1600 cm^{-1} normalisés au maximum de la bande à 1100 cm^{-1} des échantillons de verre alumino-borosilicaté non dopé et dopé à 2 % mol en titane, tous deux irradiés aux β à $1,03 \times 10^7$ Gy. Ces spectres sont complexes et présentent plusieurs bandes que nous allons maintenant identifier en utilisant entre autres les informations contenues de la littérature.

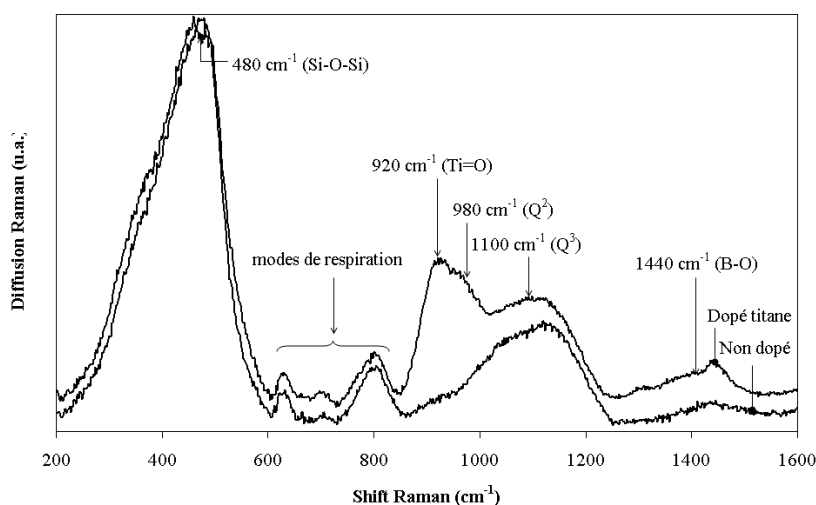


FIGURE 8.2 – Spectres Raman d'échantillons de verre alumino-borosilicaté non dopés et dopés à 2 % mol irradiés à $1,03 \times 10^7$ Gy.

La première bande, située à 480 cm^{-1} , est classiquement attribuée aux vibrations des angles Si - O - Si [11]. Ensuite, les faibles pics entre 600 et 840 cm^{-1} sont appelés modes de respiration et correspondent à différentes contributions. Par exemple, le faible pic à 630 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des anneaux de type métaborate ou danburite [12, 13]. Ou encore, les autres faibles pic situés vers 750 - 850 cm^{-1} peuvent quant à eux résulter des elongations de structures O - Si - O ou des modes de

vibration des anneaux boratés [12].

La bande entre 845 cm^{-1} et 1230 cm^{-1} est plus complexe à attribuer car elle est en réalité la somme des contributions de plusieurs bandes résultant de plusieurs espèces différentes. Nous pouvons d'ailleurs observer que cette bande est celle qui évolue le plus lorsqu'on passe de l'échantillon non dopé à celui dopé à 2 %mol de titane. Si nous observons le spectre de l'échantillon non dopé en titane, de nombreux auteurs ont montré que l'on peut tout d'abord classiquement attribuer ces bandes aux elongations des liaisons Si - O appartenant à des structures de type Q^n , c'est à dire à des unités de SiO_4 comportant n oxygènes pontants [14, 15]. Par exemple, dans une étude par spectroscopie Raman des verres et des liquides silicatés, P. McMillan [14] montre que les bandes que nous observons à 980 et 1100 cm^{-1} peuvent respectivement être attribuées aux espèces de type Q^2 et Q^3 [14, 16, 17]. Si nous observons maintenant le spectre Raman de l'échantillon dopé en titane, nous voyons qu'une intense bande située à 920 cm^{-1} se superpose à la bande attribuée aux espèces Q^2 . B. Reynard et S. Webb [18] ont discuté dans une étude par spectroscopie Raman à haute température de verres $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7$ la position des différentes bandes pouvant être attribuées aux différentes vibrations des atomes participant aux différentes coordinences des ions Ti^{4+} . Ces auteurs observent en particulier sur le spectre Raman de leurs verres à température ambiante une bande dont le maximum est situé à 895 cm^{-1} et ils attribuent cette bande aux modes de vibration de la liaison titanyl $\text{Ti} = \text{O}$ des ions $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ présents dans le verre sous forme de pyramide à base carrée [18]. Ils montrent par ailleurs que la position exacte de cette bande dépend de la composition chimique du verre étudié. Nous ne pouvons toutefois faire de parallèle direct entre ces travaux et nos résultats mais nous verrons dans les prochains paragraphes (figure 8.3) que l'intensité de cette bande augmente effectivement lorsque le dopage en titane de l'échantillon augmente. Dans ce travail, nous concluons simplement que la bande située à 920 cm^{-1} et qui se superpose à la bande attribuée aux Q^2 est engendrée par le titane. Nous ne pouvons en revanche conclure sur la nature de la liaison associée à cette bande.

Après ces bandes nous trouvons à plus haute fréquence une bande située à 1440 cm^{-1} qui peut être assignée aux différentes vibrations d'elongation des liaisons B-O^- [19]. Enfin, signalons que sur certains spectres enregistrés pour des échantillons irradiés à forte dose nous observons une bande supplémentaire à 1550 cm^{-1} . Celle-ci est en général attribuée aux modes d'elongation des molécules O_2 [12].

Maintenant que nous avons attribué les différentes bandes observées sur le spectre Raman de notre échantillon de verre irradié, nous allons voir l'influence sur ce spectre Raman de différents paramètres tels que la composition chimique ou la dose totale intégrée par l'échantillon.

8.2.3 Effet du dopage en titane

La figure 8.3 présente les spectres Raman entre 200 et 1600 cm^{-1} normalisés au maximum de la bande des Q^3 à 1100 cm^{-1} d'échantillons de verres alumino-borosilicaté non dopé (irradié à $1,03 \times 10^7$ Gy) et dopés à différentes quantités de titane (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 % mol) et irradiés à $2,6 \times 10^7$ Gy. Tous ces échantillons ont été synthétisés par N. Ollier.

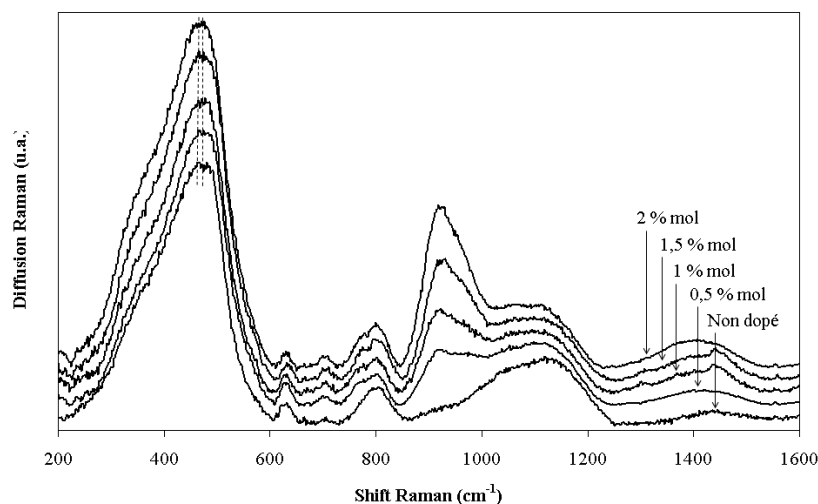


FIGURE 8.3 – Spectres Raman normalisés au maximum de la bande des Q^3 à 1100 cm^{-1} d'échantillons de verre alumino-borosilicaté non dopés et dopés en titane. L'échantillon non dopé a été irradié aux β à $1,03 \times 10^7$ Gy ; les autres échantillons ont été irradiés à $2,6 \times 10^7$ Gy.

Nous retrouvons sur ces spectres les différentes bandes observées et identifiées dans les paragraphes précédents. Lorsque le dopage en titane augmente, nous voyons tout d'abord un léger décalage vers les plus hauts nombres d'onde du maximum de la bande initialement située à 480 cm^{-1} et attribuée aux vibrations des angles Si - O - Si. Cela traduit, lorsque le dopage en titane des verres alumino-borosilicaté augmente, une diminution de la valeur moyenne des angles Si - O - Si qui pourrait être attribuée à une diminution de la taille moyenne des anneaux de formateurs de réseau. Ensuite nous voyons lorsque le dopage en titane des échantillons augmente une augmentation de l'intensité du maximum de la bande située vers 920 cm^{-1} . Or nous avons vu que cette bande pouvait être attribuée soit aux Q^2 , soit au titane. Lorsqu'on ajoute du titane dans un verre, on peut en effet penser qu'il va consommer une partie des alcalins et donc entraîner une diminution du nombre d'oxygènes non pontants, c'est à dire une augmentation du nombre de Q^2 et une diminution du nombre de Q^3 . Puisque nous observons ici le comportement opposé, nous concluons que la bande à 920 cm^{-1} traduit ici principalement la présence du titane dans le verre.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié l'effet du dopage en titane sur la structure des verres silicatés SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Par exemple, B. Mysen et D. Neuville [20] ont étudié par spectroscopie Raman l'influence du dopage en titane sur des verres $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Bien que leurs travaux ne prennent pas en compte l'influence du bore, ces auteurs observent également lorsque le dopage en titane de l'échantillon augmente une augmentation de l'aire sous la bande située à 950 cm^{-1} . Ils concluent alors que l'augmentation du dopage en titane induit une augmentation du nombre d'ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ en substitution des ions Si^{4+} . Ce propos doit toutefois être nuancé par deux remarques. Premièrement, B. Mysen et D. Neuville soulignent que leurs travaux ne permettent pas précisément de connaître la coordinence des ions Ti^{4+} . Deuxièmement, comme cela a déjà été discuté dans la partie de notre étude consacrée aux silicates (cf. §3.1) plusieurs auteurs ont montré que les ions Ti^{4+} pouvaient jouer un rôle de formateur de réseau. Or, les ions $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ en coordinence V sous forme de pyramide à base carrée peuvent effectivement participer à la formation du réseau vitreux grâce aux quatre atomes d'oxygène formant la base de la pyramide. F. Farges [10] a montré à ce propos que les ions Ti^{4+} s'inséraient dans les verres silicatés majoritairement en coordinence $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$. Sachant que cette coordinence est majoritaire dans nos verres [8,10], nous pouvons supposer que l'augmentation de la bande à 920 cm^{-1} traduit l'augmentation du nombre d'ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$ et/ou $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$ participant au réseau vitreux en tant que formateurs.

8.2.4 Effet de la dose totale intégrée

La figure 8.4 montre l'évolution des spectres Raman entre 200 et 1600 cm^{-1} normalisés au maximum de la bande des Q^3 pour l'échantillon bso 2 irradié aux β à différentes doses comprises entre 4×10^6 et $2,94 \times 10^9$ Gy.

Lorsque la dose intégrée par l'échantillon de verre bs 2 augmente de 4×10^6 à $2,94 \times 10^9$ Gy, nous observons sur les spectres Raman deux principales modifications. Tout d'abord nous voyons sur ces spectres normalisés au maximum de la bande des Q^3 à 1100 cm^{-1} une diminution de l'intensité du maximum de la bande située entre 850 et 1000 cm^{-1} . Comme nous l'avons déjà souligné, cette bande est la somme des bandes dues au titane et aux Q^2 . Or nous observons également pour les plus fortes doses une augmentation de l'intensité de la bande à 1550 cm^{-1} attribuée à l'oxygène moléculaire. Il y a donc dans bso 2 irradié aux plus fortes doses une production d'oxygène moléculaire sous irradiation.

Dans la littérature, B. Boizot *et al.* [12] ont étudié par spectroscopie Raman des verres aluminoborosilicatés sans titane irradiés β à différentes doses. Ces auteurs observent sur leurs spectres Raman une augmentation du rapport d'intensité $\frac{\text{Q}^3}{\text{Q}^2}$ ainsi que l'augmentation de l'intensité de la bande associée à l'oxygène moléculaire. B. Boizot *et al.* concluent à l'augmentation de la polymérisation du réseau vitreux

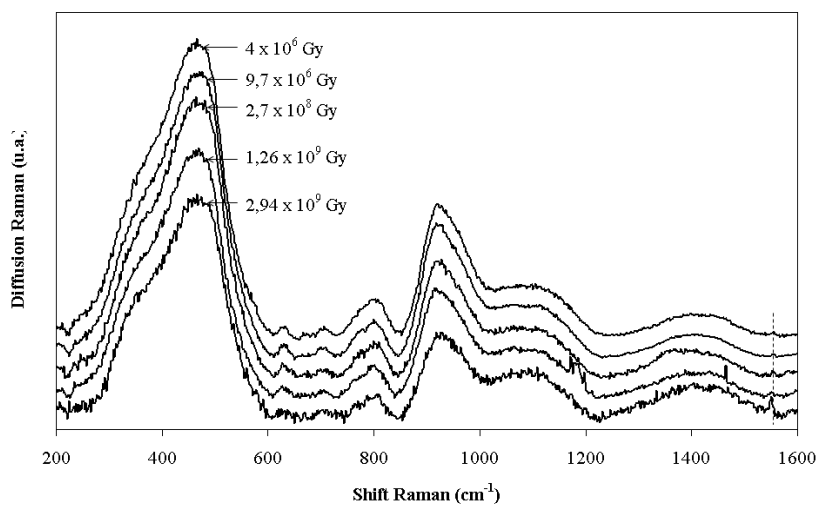


FIGURE 8.4 – Spectres Raman normalisés au maximum de la bande des Q^3 à 1100 cm^{-1} de l'échantillon de verre bs 2 lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente de 4×10^6 à $2,49 \times 10^9$ Gy.

sous irradiation. Ils attribuent ces changements structuraux à la migration et à l'agrégation du sodium sous irradiation β [12].

En nous basant sur ces travaux, nous concluons donc que la diminution de l'intensité de la bande entre 850 et 1000 cm^{-1} en fonction de la dose intégrée est dans notre cas majoritairement due à la diminution du nombre d'espèces Q^2 . L'augmentation de la dose totale intégrée par l'échantillon se traduit donc par une augmentation du rapport $\frac{Q^3}{Q^2}$ de notre échantillon. Cette évolution, associée à l'augmentation de l'intensité de la bande liée à l'oxygène moléculaire nous permet de conclure que l'augmentation de la dose totale intégrée par nos échantillons de verres alumino-borosilicaté entraîne une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux de ces échantillons.

Résumé

Au cours de ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté différents modèles permettant de prédire la structure des verres alumino-borosilicaté à partir de leur composition chimique. Nous avons ensuite étudié l'effets de plusieurs paramètres tels que la composition chimique ou la dose totale intégrée sur la structure de nos échantillons. Nous pouvons résumer les différents résultats que nous avons observés :

- Des modèles calculatoires permettent de déterminer à priori la structure d'un verre alumino-borosilicaté.
- Il existe une compétition entre les différentes espèces du verre (aluminium, silicium, bore et titane) pour la consommation des alcalins. Cette compétition va jouer sur la structure du verre et en particulier sur le nombre d'oxygènes non pontants (NBO). Nous définissons dans le cas des verres alumino-borosilicatés le rapport $\frac{NBO}{T}$ par :

$$\frac{NBO}{T} = 2 \cdot \frac{[Na_2O] + [K_2O] - [Al_2O_3] - \frac{N'_4[B_2O_3]}{2}}{[SiO_2] + [TiO_2] + [Al_2O_3] + 2[B_2O_3]}$$

- Le spectre Raman d'un verre alumino-borosilicaté est complexe. La bande située entre 845 et 1230 cm⁻¹ en particulier est la somme des bandes dues au titane et aux espèces Q².
- Lorsque le dopage en titane augmente, nous observons une augmentation de la bande située à 920 cm⁻¹ et une diminution de la taille moyenne des anneaux de formateurs.
- Lorsque la dose augmente et dépasse le giga-gray, nous observons une production d'oxygène moléculaire associée à une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux.

Bibliographie

- [1] Y.H. Yun and P.J. Bray. nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of Non Crystalline Solids*, 27 :363–380, 1978.
- [2] W.J. Dell and P.J. Bray. ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ glasses of high soda content. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :1–16, 1983.
- [3] G. El-Damrawi, W. Muller-Warmuth, H. Doweidar, and I. A. Gohar. ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance studies of $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 34(2) :52–57, 1993.
- [4] L. Du and J. Stebbins. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses : A high resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 351 :3508–3520, 2005.
- [5] K. El-Egili. Infrared studies of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses. *Physica B : Condensed Matter*, 325 :340–348, 2003.
- [6] L. Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, and G. Calas. Competition for charge compensation in borosilicate glasses : Wide-angle X-ray scattering and molecular dynamics calculations. *Physical Review B*, 61 :14495–14499, 2000.
- [7] X. Yang, M. Dubiel, D. Ehrt, and A. Schütz. X-ray absorption near edge structure analysis of valence state and coordination geometry of Ti ions in borosilicate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 354 :1172–1174, 2008.
- [8] F. Farges, G. Brown, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compound. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 :3023–3038, 1996.
- [9] L. Maia, V. Mastelaro, J. Schneider, P. Parent, and C. Laffon. Structural studies in the $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ system by XAS and ^{11}B -NMR. *Journal of Solid State Chemistry*, 178 :1452–1463, 2005.
- [10] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [11] S. Sharma, T. Cooney, W. Zifu, and S. Van der Laan. Raman band assignments of silicate and germanate glasses using high-pressure and high-temperature spectral data. *Journal of Raman Spectroscopy*, 28 :697–709, 1997.
- [12] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. Raman study of β -irradiated glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 243 :268–272, 1999.
- [13] W.L. Konijnendijk and J.M. Stevels. The structure of borosilicate glasses studied by raman spectroscopy. *Journal of Non Crystalline Solids*, 20 :194–224, 1976.
- [14] P. McMillan. Structural studies of silicate glasses and melts - applications and limitations of raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69 :622–644, 1984.
- [15] P. McMillan, G. Wolf, and B. Poe. Vibrational spectroscopy of silicate liquids and glasses. *Chemical Geology*, 96 :351–366, 1992.
- [16] F. Toshiharu, K. Fox, and W. White. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *Journal of Chemical Physics*, 75 :3226–3237, 1981.
- [17] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 166-167 :500–504, 2000.
- [18] B. Reynard and S. Webb. High-temperature raman spectroscopy of $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7$ glass and melt : coordination of Ti^{4+} and nature of the configurational changes in the liquid. *European Journal of Mineralogy*, 10 :49–58, 1998.

- [19] B. Meera, A. Sood, N. Chandrabhas, and J. Ramakrishna. Raman study of lead borate glasses. *Journal of Non Crystalline Solids*, 126(3) :224–230, 1990.
- [20] B. Mysen and D. Neuville. Effect of temperature and TiO_2 content on the structure of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ - $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ melts and glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59(2) :325–342, 1995.

Chapitre 9

Étude par Résonance Paramagnétique Électronique

Lors de l'étude des verres silicatés, la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) nous a permis de montrer l'existence de différents sites de l'ion Ti^{3+} formé sous irradiation. Nous allons ici voir que l'ion Ti^{3+} existe aussi dans plusieurs sites différents au sein des verres alumino-borosilicatés. Comme précédemment, nous observerons tout d'abord l'effet sur la forme des spectres RPE des ions Ti^{3+} du facteur $\frac{NBO}{T}$ tel qu'il a été défini pour les verres alumino-borosilicatés puis nous verrons l'évolution de ces spectres RPE en fonction de la composition chimique et de la dose intégrée par les échantillons. Enfin, nous déterminerons l'origine de l'élargissement des spectres RPE de Ti^{3+} en comparant spectres enregistrés en bande X et en bande Q puis nous examinerons la stabilité des sites RPE de Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés au cours d'une série de recuits isochrones.

9.1 Effet du rapport $\frac{NBO}{T}$

La figure 9.1 présente les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β à $3,23 \times 10^7$ Gy dans quatre échantillons de verre alumino-borosilicaté dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ augmente de 0,11 à 1,34.

Nous voyons que les spectres RPE des verres borosilicatés ont des formes très variées en fonction du rapport $\frac{NBO}{T}$. Lorsque le rapport $\frac{NBO}{T}$ de l'échantillon du verre alumino-borosilicaté augmente de 0,11 à 0,50, nous voyons d'abord l'apparition d'un pic à $g = 1,939 \pm 0,003$ puis lorsque le rapport $\frac{NBO}{T}$ augmente encore de 0,50 à 1,34, la disparition de ce pic au profit d'un pic plus fin et plus intense, situé à plus haute valeur de g ($g = 1,973 \pm 0,003$). Lorsque le rapport $\frac{NBO}{T}$ augmente de 0,11 à 0,50, le

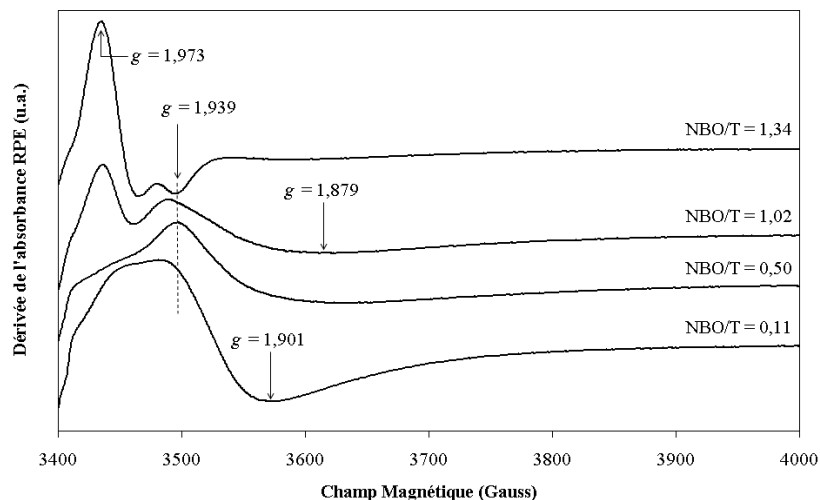


FIGURE 9.1 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β à $3,23 \times 10^7$ Gy en fonction du rapport $\frac{NBO}{T}$ de l'échantillon. Conditions d'enregistrement : $p = 0,05$ mW ; $T = 20$ K ; $\nu = 9,940$ GHz.

minimum du signal quant à lui se déplace vers les plus faibles valeurs de g , depuis $g = 1,901 \pm 0,003$ jusqu'à $g = 1,879 \pm 0,003$. Au vu de ces modifications, nous concluons donc que, à la différence des verres silicatés, le rapport $\frac{NBO}{T}$ est ici le paramètre qui régit l'environnement des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés.

Dans le cas des verres silicatés, nous avons montré que le paramètre régissant l'environnement des sites de Ti^{3+} était le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Pour expliquer cette différence de comportement, nous pouvons revenir à la compétition entre les différentes espèces du verre pour la consommation des ions alcalins. En effet, plusieurs travaux ont déjà montré qu'il existait une telle compétition, par exemple dans le cas de l'aluminium (cf. [1]). Dans un verre silicaté $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2$, les ions Ti^{4+} et Ti^{3+} ne sont en compétition qu'avec les ions Si^{4+} et O^{2-} . Si les ions Ti^{4+} ou Ti^{3+} consomment en premier les ions alcalins, l'environnement des ions Ti^{4+} et/ou Ti^{3+} sera déterminé par le nombre total d'alcalins disponible pour chaque ions Ti^{4+} et/ou Ti^{3+} , c'est à dire par le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Seuls les ions alcalins restant seront consommés par le réseau silicaté pour former des oxygènes non pontants. Dans le cas d'un verre alumino-borosilicaté, le titane est en compétition avec d'autres espèces telles que l'aluminium ou le bore et la quantité d'alcalins disponible pour les ions Ti^{4+} et/ou Ti^{3+} dépendra donc du résultat de cette compétition. Or, en intégrant les quantités de sodium, de silicium, d'aluminium et de bore la définition du rapport $\frac{NBO}{T}$ traduit cette notion de compétition entre le réseau silicaté et les autres espèces du verre pour la consommation des alcalins. C'est pour cette raison que l'environnement du titane dépend du

rapport $\frac{NBO}{T}$ dans le cas des verres alumino-borosilicatés et seulement du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ dans le cas des verres silicatés. A partir de ce raisonnement, nous proposerons plus loin une définition du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ adapté au cas des verres alumino-borosilicatés.

Nous devons nuancer cette explication en remarquant que la définition du rapport $\frac{NBO}{T}$ est soumise à de nombreuses hypothèses elles mêmes sujettes à caution. En effet, le décompte du nombre de tétraèdres T suppose que tous les ions aluminium Al^{3+} et tous les ions Ti^{4+} sont en coordinence IV. Bien que cette hypothèse soit largement reprise dans la littérature, de nombreux travaux ont montré que les ions Al^{3+} et Ti^{4+} existaient dans les verres sous d'autres coordinences. Par exemple, dans le cas des ions Ti^{4+} , nous avons déjà vu que la majorité des ions Ti^{4+} existaient sous forme de $[V]Ti^{4+}$ et qu'une partie des ions Ti^{4+} pouvaient également s'insérer dans le verre sous forme de $[VI]Ti^{4+}$ (cf. par exemple [2]). Il est donc possible qu'une définition du rapport $\frac{NBO}{T}$ plus proche du comportement effectif des ions Al^{3+} et Ti^{4+} fasse apparaître une dépendance différente de la forme des spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation. Nous retiendrons donc simplement ici que la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$ détermine la forme du spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les verres alumino-borosilicatés.

Ensuite, au vu des modifications des spectres RPE de la figure 9.1, nous concluons qu'il existe dans les verres alumino-borosilicatés différents sites des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β . Dans les prochains paragraphes nous allons essayer d'identifier les caractéristiques de ces différents sites puis nous déterminerons des paramètres RPE (valeurs g , largeurs isotropes et anisotropes) plus précis à l'aide de la simulation du spectre RPE dans le prochain chapitre. Pour l'instant, nous pouvons en premier lieu remarquer la similitude existant entre le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β à $3,23 \times 10^7$ Gy dans le verre alumino-borosilicaté bs 24 et le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans le verre silicaté ds 14 (figure 9.2, gauche).

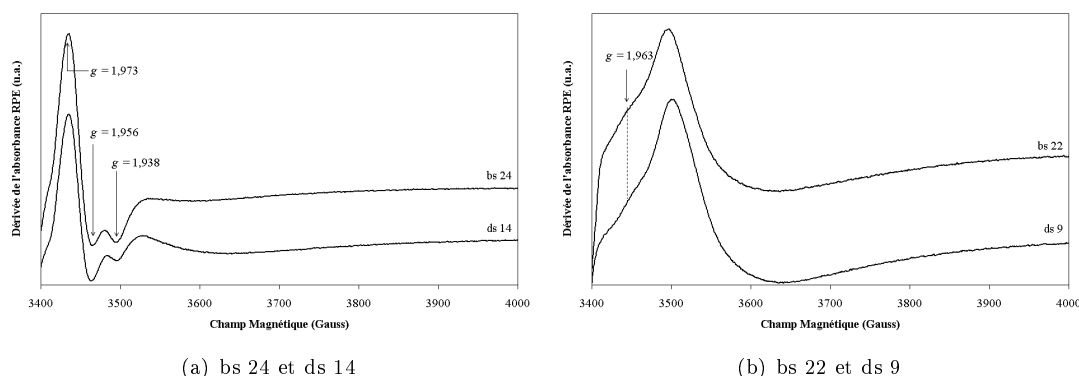


FIGURE 9.2 – Similitudes entre les spectres RPE des verres silicatés et alumino-borosilicatés irradiés à $3,23 \times 10^7$ Gy.

Nous voyons immédiatement que les deux spectres sont très proches, aussi bien en forme qu'en intensité. Nous concluons donc d'abord que ce site peut être décrit par les mêmes paramètres RPE que ceux déterminés pour le site s_I dans les verres silicatés. Ce site, que nous appellerons b_I lorsqu'il est observé dans les verres alumino-borosilicatés, est donc défini par $g_{//} = 1,970$ et $g_{\perp} = 1,939$. Ensuite, puisque ce site est observé aussi bien dans les verres silicatés que alumino-borosilicatés alors nous concluons que la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans ce site est la même dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés. Nous reviendrons plus précisément sur ces résultats dans la partie simulation de notre étude sur les verre alumino-borosilicatés.

En second lieu, la figure 9.2 à droite montre la similitude entre les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans l'échantillon de verre alumino-borosilicaté bs 22 et l'échantillon de verre silicaté ds 9 irradiés aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy. Simplement pouvons nous noter sur le spectre des ions Ti^{3+} formés dans bs 22 la présence d'un épaulement légèrement plus intense vers $g = 1,963 \pm 0,003$.

Cette similitude entre spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés confirme qu'il existe plusieurs sites des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés et que la distorsion de ces sites est similaire dans les verres silicatés et alumino-borosilicaté. Nous utiliserons ce résultat lors de notre étude par simulation de spectre RPE afin de déterminer correctement les paramètres RPE de ces sites dans les verres alumino-borosilicatés.

9.2 Influence de la composition chimique

Nous avons vu sur les spectres Raman de nos échantillons de verre alumino-borosilicatés irradiés à différentes doses qu'il existait pour les plus fortes doses (de l'ordre du giga-gray, 1×10^9 Gy) une augmentation de la polymérisation du réseau vitreux liée à une production d'oxygène moléculaire. Ces processus, liés à la migration des ions Na^+ , peuvent également entraîner un changement de coordinence des ions titane sous irradiation. Nous nous limiterons donc ici au cas des doses inférieures au giga-gray.

9.2.1 Effet de la quantité de bore

La figure 9.3 présente les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés par une irradiation à $1,03 \times 10^7$ Gy des échantillons de verre alumino-borosilicatés bs 2 et bs 18. Dans ce dernier, la quantité de bore a été réduite de 17,0 % mol à 4,2 % mol. A titre de comparaison, nous avons également ajouté sur la figure 9.3 le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans l'échantillon de verre silicaté ds 8 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy.

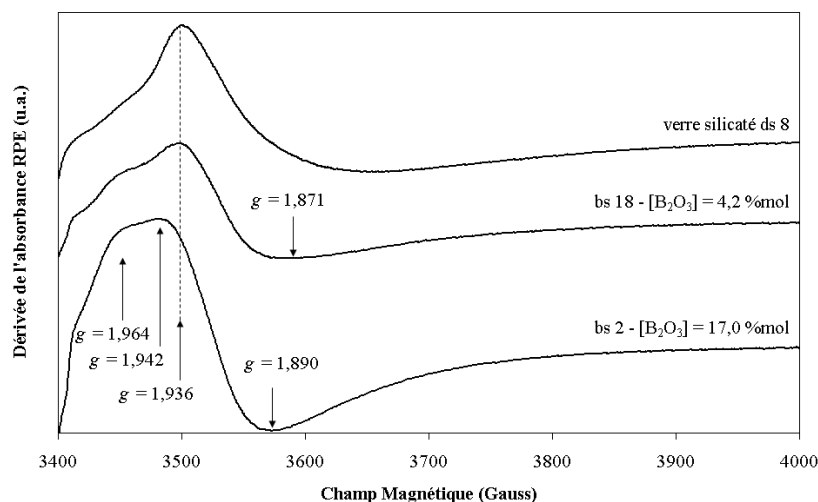


FIGURE 9.3 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β en fonction de la quantité de bore. Les échantillons bs 2 et bs 18 ont été irradiés à $1,03 \times 10^7$ Gy et l'échantillon ds 8 à $3,23 \times 10^7$ Gy.

Considérons tout d'abord les spectres RPE des échantillons de verre aluminoborosilicaté. Nous voyons que lorsqu'on diminue la quantité de bore de 17 % mol à 4 % mol, le pic du spectre RPE initialement situé à $g = 1,942 \pm 0,003$ se déplace vers les plus faibles valeurs de g , jusqu'à $g = 1,936 \pm 0,003$. L'intensité de l'épaule à $g = 1,964 \pm 0,003$ diminue au profit de l'intensité du pic à $g = 1,942 \pm 0,003$. Enfin, le minimum du signal, initialement situé vers $g = 1,890 \pm 0,003$ se déplace jusqu'à $g = 1,871 \pm 0,003$. Lorsqu'on diminue la quantité de bore dans l'échantillon de verre aluminoborosilicaté, le spectre RPE des ions Ti^{3+} tend donc vers le spectre RPE des ions Ti^{3+} du verre silicaté ds 8.

Nous concluons qu'il existe un site des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres aluminoborosilicaté caractérisé par un maximum vers $g = 1,964 \pm 0,003$ et un minimum vers $g = 1,890 \pm 0,003$. Nous appellerons ce site b_{II} . Étant donné que l'intensité du site b_{II} diminue lorsque la quantité de bore dans l'échantillon diminue alors nous concluons que ce site b_{II} est lié à la présence dans le verre des ions B^{3+} . Enfin, un troisième site correspond au spectre RPE dont l'intensité augmente lorsque la quantité de bore dans l'échantillon diminue. Il est donc caractérisé par un maximum vers $g = 1,936 \pm 0,003$ et un minimum vers $g = 1,871 \pm 0,003$. Ce site et le spectre RPE des ions Ti^{3+} existant dans ce site seront appelés b_{III} .

9.2.2 Effet de la quantité de titane

La figure 9.4 présente les spectres RPE des échantillons de verre aluminoborosilicatés bs 2, bs 3, bs 4, bs 5 et bs 6 contenant 1, 0,5 ; 0,2 ; 0,1 et 0,05 % mol. de titane et irradiés à $1,03 \times 10^7$ Gy.

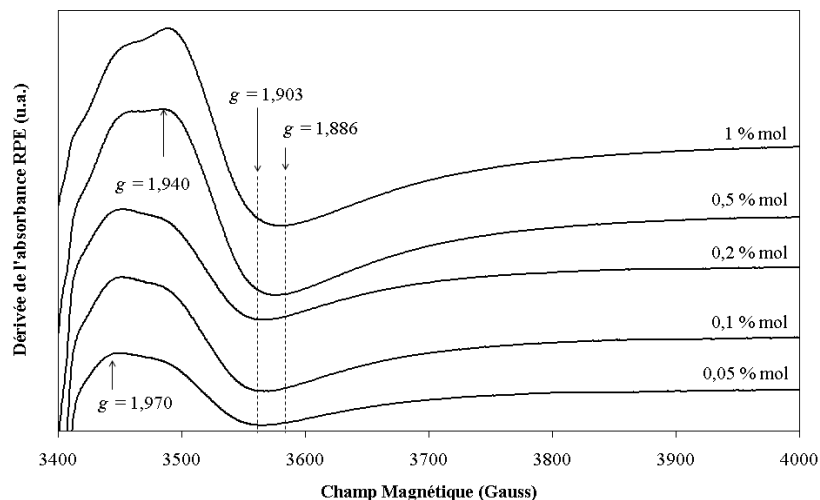


FIGURE 9.4 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} sous irradiation β à $1,03 \times 10^7$ Gy en fonction du dopage en titane du verre.

Sur cette figure, nous observons tout d'abord que lorsque le dopage en titane de l'échantillon augmente de 0,05 à 2 % mol, l'intensité pic à pic du spectre RPE des ions Ti^{3+} augmente et change progressivement de forme. Plus précisément, lorsque le dopage en titane est minimum (0,05 % mol) le maximum du spectre RPE des ions Ti^{3+} est situé en $g = 1,970 \pm 0,003$ et le minimum est situé en $g = 1,903 \pm 0,003$. Lorsque le dopage en titane augmente jusqu'à 1% mol, la position du minimum et du maximum du spectre sont déplacées vers les plus basses valeurs de g , respectivement jusqu'à $g = 1,940 \pm 0,003$ et $g = 1,886 \pm 0,003$.

Les évolutions des spectres RPE confirment ici l'existence de plusieurs sites différents des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les verres aluminoborosilicatés. En s'appuyant sur les valeurs de g associées aux sites b_I , b_{II} et b_{III} que nous avons précisé précédemment, nous pouvons expliquer ainsi le changement de forme observé sur le spectre RPE en fonction de la concentration en titane : les spectres RPE des ions Ti^{3+} de la figure 9.4 sont la somme des spectres RPE élémentaires des ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} . Lorsque le dopage en titane est faible, de l'ordre de 0,05 % mol, la quantité d'ions Ti^{3+} existant dans le site b_{II} est supérieure à la quantité d'ions Ti^{3+} existant dans le site b_{III} . Lorsque le dopage augmente jusqu'à 1 % mol, la quantité d'ions Ti^{3+} dans chacun des sites augmente mais la quantité d'ions Ti^{3+} dans le site b_{III} devient progressivement plus importante que la quantité d'ions Ti^{3+} dans le site b_{II} . La position du maximum et du minimum du signal sont donc progressivement déplacées vers les plus faibles valeurs de g . Ces évolutions nous permettent en outre de préciser un peu mieux les valeurs de g caractérisant les sites b_{II} et b_{III} . Le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} sera ainsi défini

par $g_3 \simeq 1,970$, $g_2 \simeq 1,925$ et $g_1 \simeq 1,903$. Le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés dans le site b_{III} sera quant à lui défini par $g_3 \simeq 1,940$, $g_2 \simeq 1,915$ et $g_1 \simeq 1,886$. En observant la différence de largeur entre la partie positive et la partie négative des spectres RPE présentés sur la figure 9.4 nous concluons par ailleurs qu'au moins l'un des deux ou les deux spectres RPE élémentaires b_{II} ou b_{III} comporteront une largeur anisotrope associée à la composante g_x .

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié l'influence du dopage en titane sur le spectre RPE des ions Ti^{3+} formés dans des verres contenant du bore. Par exemple, G. Raju *et al.* [3] a étudié par RPE des verres $\text{ZnO} - \text{ZnF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Ils montrent que l'augmentation du dopage en titane depuis 0,1 % mol jusqu'à 0,6 % mol entraîne une augmentation de l'intensité pic à pic et de la largeur de la raie RPE située à $g = 1,934$ qu'ils observent. Ces auteurs associent alors ce spectre RPE à des ions Ti^{3+} en coordinence VI au sein d'un octaèdre d'oxygène compressé [3]. S. Arafa et A. Bishay [4] ont étudié par spectroscopie RPE et spectroscopie d'absorption optique des verres $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{TiO}_2$ irradiés γ . Ils observent des spectres RPE centrés à $g = 1,942$ qu'ils attribuent à des ions Ti^{3+} présents dans des octaèdres d'oxygènes soumis à une distorsion tétragonale. Lorsque le dopage en titane est inférieur à 5 % mol, S. Arafa et A. Bishay concluent que les ions Ti^{4+} jouent un rôle de modificateur. Lorsque le dopage dépasse 5 % mol ils concluent que les ions Ti^{4+} changent de rôle et prennent un rôle de formateur. Dans une étude plus tardive, S. Arafa [5] rapporte les spectres RPE de verres $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ irradiés aux rayons X. L'auteur montre que les spectres RPE qu'il enregistre sont la somme des spectres RPE élémentaires engendrés par des ions Ti^{3+} existant dans deux sites différents et que l'intensité relative de ces deux spectres RPE élémentaires dépend de la concentration totale en titane des échantillons étudiés. Dans ce cas précis, S. Arafa conclue en revanche que ses travaux ne permettent pas de proposer un modèle structural des ions Ti^{3+} formés dans ses échantillons.

Globalement, les résultats publiés dans la littérature confirment donc qu'il existe bien une dépendance entre le dopage en titane des verres alumino-borosilicatés et les sites de Ti^{3+} formés sous irradiation. Ensuite, bien que les différents travaux présentés attribuent tous l'origine des spectres RPE observés à des ions Ti^{3+} en coordinence VI, nous ne pouvons pas nous appuyer sur ces résultats pour conclure directement à l'existence d'ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ dans nos échantillons, et cela pour deux principales raisons. Premièrement, les spectres RPE rapportés par les auteurs sont situés à des valeurs de g différentes des valeurs de g que nous observons. Ils ont également une forme légèrement différente. Cela signifie donc que les sites de Ti^{3+} dans les matrices étudiées dans la littérature sont différents en termes d'environnement et/ou de distorsion des sites du Ti^{3+} formés dans nos échantillons. Deuxièmement, les échantillons étudiés dans les publications présentées n'ont pas été irradiés aux β mais aux rayons X ou aux rayons γ . Or, nous

avons déjà montré au paragraphe §4.3.4 que la nature de l'irradiation pouvait avoir des effets déterminants sur les sites des ions Ti^{3+} formés dans les verres silicatés. Nous ne pouvons donc directement utiliser les résultats publiés dans la littérature sur l'environnement des ions Ti^{3+} et les appliquer à notre cas.

9.2.3 Effet de la nature des compensateurs

La figure 9.5 montre les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β à $3,23 \times 10^7$ Gy dans les deux verres alumino-borosilicatés bs 2 et bs 8 contenant la même quantité de titane mais des alcalins différents : Na_2O pour bs 2 et K_2O pour bs 8.

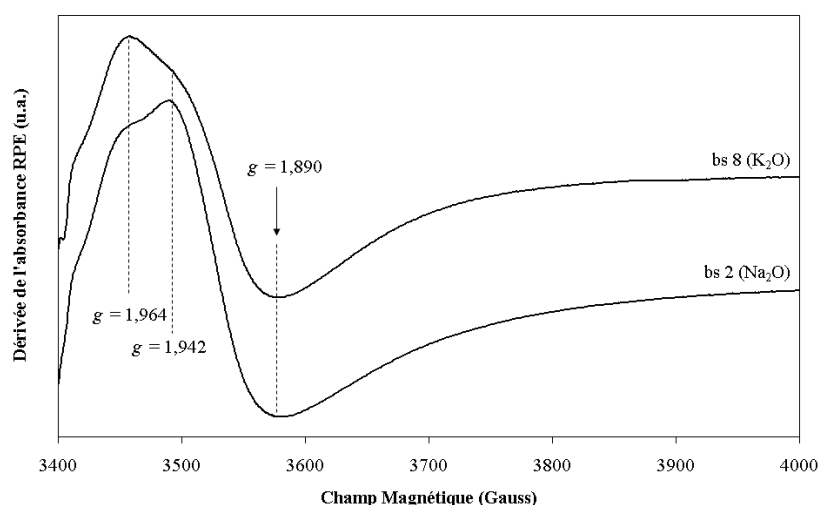


FIGURE 9.5 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} sous irradiation β à $1,03 \times 10^7$ Gy en fonction de la nature de l'alcalin : K_2O ou Na_2O . Conditions d'enregistrement : $p = 1$ mW ; $T = 20$ K ; $\nu = 9,940$ GHz.

Lorsque l'on remplace Na_2O par K_2O , on observe que le maximum du spectre RPE, initialement situé à $g = 1,942 \pm 0,003$ se déplace vers les plus hautes valeurs de g , jusqu'à $g = 1,964 \pm 0,003$. Le minimum du spectre reste fixe à $g = 1,890 \pm 0,003$ mais on observe une diminution de la largeur à mi hauteur de la partie négative du spectre RPE qui passe de 129 Gauss à 110 Gauss.

Dans la littérature, plusieurs auteurs rapportent les spectres RPE de verres contenant simultanément des ions Ti^{3+} et des ions K^+ . Par exemple, Y. Kim et P. Bray [6] ont synthétisé un verre contenant 45 % mol de K_2O et 65 % mol de TiO_2 et l'ont irradié aux γ à 2×10^5 Gy. Ils observent que le spectre RPE des ions Ti^{3+} est caractérisé par $g_{\perp} = 1,975$ et $g_{\parallel} \simeq 1,890$ et ils l'attribuent à des ions Ti^{3+} dans des unités TiO_6 avec un oxygène non pontant. H. Bohm et G. Bayer [7], dans une étude déjà citée auparavant, ont enregistré le spectre RPE d'un verre $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$. Ils observent que le spectre RPE des ions Ti^{3+} en

coordination VI est rhombique et caractérisé par $g_3 = 1,977$, $g_2 = 1,968$ et $g_1 = 1,944$. Enfin, S. Arafa [4] a étudié par spectroscopie RPE des verres $M_2O - B_2O_3 - TiO_2$ irradiés aux γ avec $M = Li, Na, K, Rb$. Il montre que lorsque le rayon ionique de l'ion modificateur augmente, et en particulier lorsqu'on passe de Na^+ à K^+ , la largeur du spectre RPE diminue et la valeur de g_{\perp} change alors que la valeur de $g_{//}$ reste constante. Ces modifications sont exactement celles que nous observons sur les spectres RPE de la figure 9.5. S. Arafa conclue de ses résultats que dans la structure entourant les ions Ti^{3+} au sein des verres boratés étudiés, les ions alcalins se trouvent dans le même plan que les ions Ti^{3+} . Toutefois, S. Arafa ne précise pas la notion de plan et il est donc difficile de relier cette affirmation à un environnement précis. Remarquons cependant que bien que les échantillons de S. Arafa aient été irradiés aux rayons X et non pas aux β , nous observons des évolutions similaires des spectres RPE en fonction de la nature de l'alcalin. Enfin, nous avons déjà vu que F. Farges [2] associait dans les verres silicatés le remplacement de Na_2O par K_2O à une augmentation de la proportion de $[IV]Ti^{4+}$. Nous pouvons donc penser que remplacer Na_2O par K_2O dans les verres alumino-borosilicaté entraîne également une augmentation de la quantité de $[IV]Ti^{4+}$. Cependant, ceci reste ici une hypothèse et ne nous permet de toutes façon pas de conclure sur la géométrie des sites de Ti^{3+} dans bs 2 engendrant le spectre RPE de Ti^{3+} présenté sur la figure 9.5.

9.3 Influence de la dose

Comme nous l'avons vu précédemment, le facteur déterminant les différents sites de Ti^{3+} formés sous irradiation est le rapport $\frac{NBO}{T}$. Nous allons donc ici distinguer deux cas correspondant à deux groupes de valeurs du $\frac{NBO}{T}$. Le premier groupe pour des valeurs inférieures à 1 et le second pour des valeurs supérieures à 1.

9.3.1 Premier cas : bs 2 ($\frac{NBO}{T} = 0,11$) et bs 22 ($\frac{NBO}{T} = 0,50$)

La figure 9.6 montre l'évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} formés dans deux échantillons de verre alumino-borosilicaté (bs 2 et bs 22) de $\frac{NBO}{T}$ différents (resp. 0,11 et 0,50) avant irradiation et lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente de $3,4 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy.

Le spectre RPE des échantillons non irradiés ne présente aucune raie et nous concluons donc que nos échantillons ne contiennent pas d'ions Ti^{3+} avant irradiation. Ensuite, bien que dans les deux cas la forme des spectres ainsi que les valeurs de g soient différentes, nous observons globalement deux principales modifications. Premièrement, la différence d'intensité relative entre le maximum du spectre

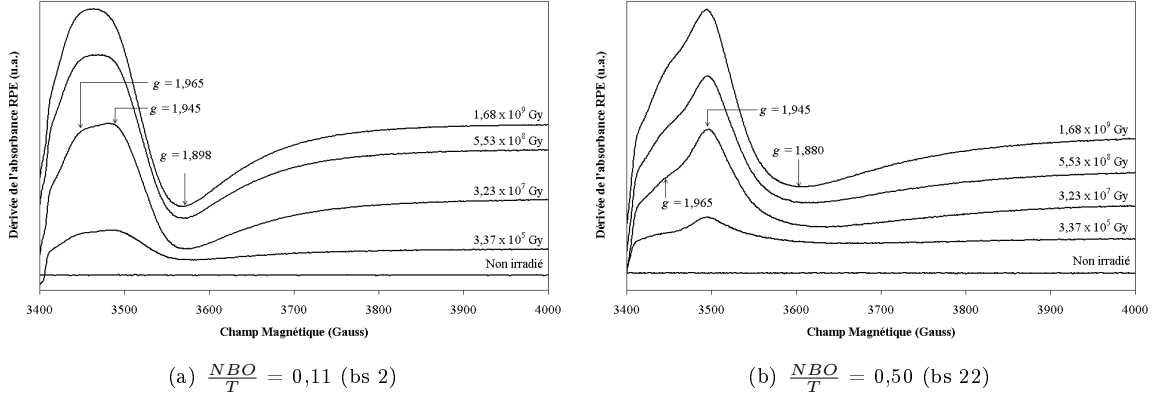


FIGURE 9.6 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} dans deux échantillons de verre aluminoborosilicaté de $\frac{NBO}{T}$ différents mais inférieurs à 1 lorsque la dose intégrée augmente de $3,23 \times 10^5$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy.

RPE situé à $g = 1,945 \pm 0,003$ et l'épaule à $g = 1,965 \pm 0,003$ diminue jusqu'à devenir négligeable. Deuxièmement, la largeur à mi-hauteur du minimum du spectre situé à $g = 1,898 \pm 0,003$ sur les spectres RPE de Ti^{3+} dans bs 2 et à $g = 1,880 \pm 0,003$ sur les spectres RPE de Ti^{3+} dans bs 22 diminue.

Comme précédemment, nous concluons que les modifications du spectre RPE lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon varie traduit l'existence de plusieurs spectres RPE élémentaires. En nous appuyant sur les observations que nous avons faites dans les précédents paragraphes, nous concluons que les spectres RPE observés ici sont donc la somme des spectres RPE élémentaires des spectres b_{II} et b_{III} . Lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon est faible, de l'ordre de $3,37 \times 10^5$ Gy, le spectre RPE résulte principalement de la présence d'ions Ti^{3+} dans le site b_{III} et d'une présence plus faible d'ions Ti^{3+} dans le site b_{II} . Lorsque la dose totale intégrée augmente, la différence de proportion d'ions Ti^{3+} dans chacun de ces sites diminue et l'intensité relative du spectre RPE b_{II} augmente et de même, la largeur à mi hauteur de la partie négative du spectre diminue. La différence de position des minimum des spectres RPE peut s'expliquer de la même façon.

9.3.2 Deuxième cas : bs 23 ($\frac{NBO}{T} = 1,02$) et bs 24 ($\frac{NBO}{T} = 1,34$)

La figure 9.7 montre les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres aluminoborosilicatés bs 23 et bs 24 dont les rapports $\frac{NBO}{T}$ valent respectivement 1,02 et 1,34, avant irradiation et lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente de $3,4 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy.

Comme précédemment, nous concluons que nos échantillons avant irradiation ne contiennent pas d'ions Ti^{3+} ou alors en quantité trop faible pour être observée. Observons ensuite que les spectres RPE

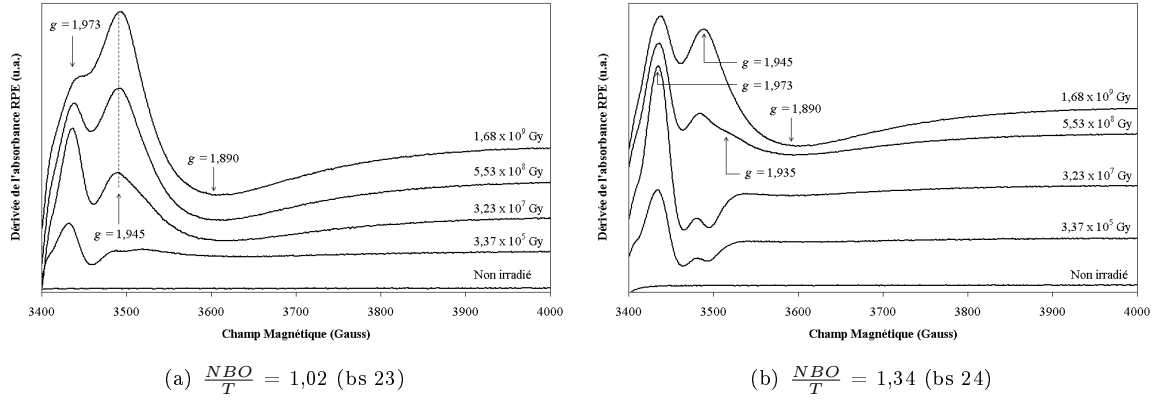


FIGURE 9.7 – Évolution du spectre RPE des ions Ti^{3+} dans deux échantillons de verre aluminoborosilicaté de $\frac{NBO}{T}$ différents irradiés de $3,23 \times 10^5$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy.

des ions Ti^{3+} dans ces deux échantillons présentent le même comportement lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente. Ainsi, lorsque les échantillons bs 23 et bs 24 sont irradiés à faible dose, le spectre RPE des ions Ti^{3+} est caractérisé par un intense pic à $g = 1,973 \pm 0,003$ et un pic plus faible en $g = 1,945 \pm 0,003$. Le minimum du spectre est situé à $g = 1,890 \pm 0,003$. Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente de $3,37 \times 10^5$ Gy à $3,23 \times 10^7$ Gy, nous observons simplement pour l'échantillon bs 24 une augmentation de l'intensité pic à pic du spectre RPE, sans changement de forme. En revanche, pour l'échantillon bs 23 ou lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente encore et passe de $3,23 \times 10^7$ à $1,68 \times 10^9$ Gy on note que l'intensité du pic à $g = 1,973 \pm 0,003$ diminue et qu'un nouveau raie dont le maximum se situe vers $g = 1,945 \pm 0,003$ et le minimum vers $g = 1,890 \pm 0,003$ apparaît sur le spectre RPE.

En nous appuyant sur les différentes caractéristiques RPE (valeurs de g et largeurs isotropes et anisotropes) des sites b_I , b_{II} et b_{III} , nous concluons tout d'abord que les spectres RPE que nous observons sur la figure 9.7 sont la somme des spectres RPE élémentaires des ions Ti^{3+} dans les sites b_I , b_{II} et b_{III} . Ensuite, comme l'a montré la spectroscopie Raman, il existe un processus de migration des alcalins associé à une production d'oxygène moléculaire lorsqu'un verre est irradié aux β à une forte dose, de l'ordre du giga-gray. En faisant un raisonnement similaire au raisonnement appliqué au cas des verres silicatés (§4.3.3), nous concluons qu'à l'image du site s_I observé dans les verres silicatés, le site b_I est un site dont l'existence est liée au processus de migration des alcalins.

9.4 Spectres RPE en bande Q

Sur la figure 9.8 nous pouvons voir le spectre RPE de l'échantillon bs 2 irradié aux β à $3,27 \times 10^5$ Gy enregistré en bande X et en bande Q, c'est à dire pour des fréquences de l'onde incidente respectivement égales à 9,940 GHz (à gauche) et 33,969 GHz (à droite). Les deux spectres ont été enregistrés à basse température, 20 K et pour des puissances du même ordre de grandeur mais légèrement différentes : 1 mW et 4,4 mW. Enfin, pour faciliter la lecture, nous avons normalisé l'intensité des deux spectres au maximum du spectre des ions Ti^{3+} et les deux figures ont la même échelle en ordonnées.

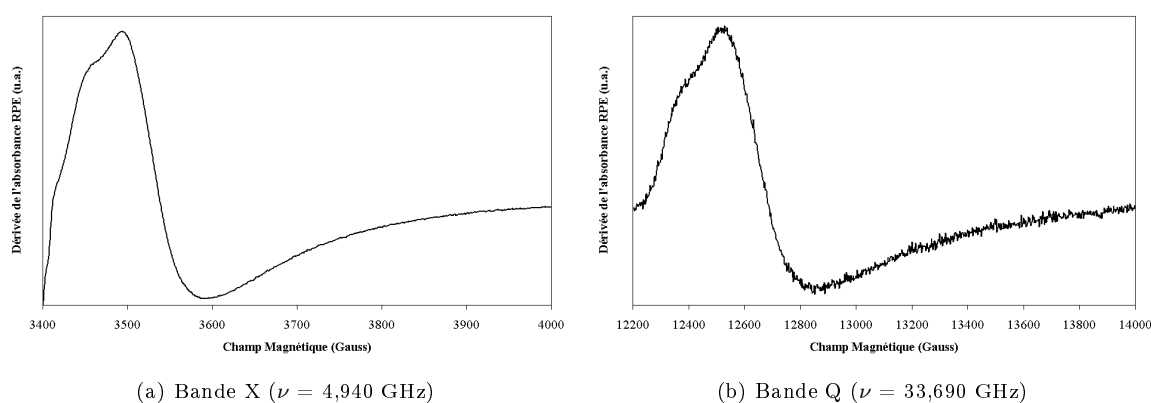


FIGURE 9.8 – Spectres RPE en bande X ($p = 0,05$ mW ; $T = 20$ K ; $\nu = 9,940$ GHz) et en bande Q ($p = 4,4$ mW ; $T = 20$ K ; $\nu = 33,963$ GHz) de l'échantillon de verre alumino-borosilicaté bs 2 irradié aux β à $3,27 \times 10^5$ Gy.

On remarque immédiatement que les deux spectres RPE ont des formes très similaires et qu'ils ont en particulier des largeurs quasiment identiques. Les intensités pic à pic de ces spectres RPE n'ont ici pas de sens puisque les spectres ont été enregistrés dans des cavités différentes.

A priori, ce résultat peut surprendre. En effet, nous avons déjà montré dans les précédents paragraphes que les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans nos échantillons de verres alumino-borosilicatés irradiés aux β étaient la somme des spectres RPE élémentaires des ions Ti^{3+} existant dans plusieurs sites différents. Ces différents sites sont caractérisés par différentes valeurs de g . Or la position en champ magnétique sur un spectre RPE de ces différentes raies dépend, selon la condition de résonance RPE ($h\nu = g\beta H$) de la fréquence ν de l'onde incidente. Plus la fréquence ν est élevée, plus l'écart ΔH sur le spectre RPE entre deux raies séparées de Δg est grand. On s'attendrait donc sur le spectre en bande Q à *séparer* les différents spectres RPE élémentaires participant au spectre total. Or nous voyons sur la figure 9.8 que quelle que soit la bande de fréquence utilisée, la forme totale du spectre reste la même.

Pour expliquer ce comportement, nous pouvons faire appel au phénomène de g strain déjà évoqué et

décrit au paragraphe §5.1.2. Rappelons que suivant ce processus, l'élargissement d'un spectre RPE résulte de la distribution des valeurs de g autour d'une valeur de g que nous appelons *valeur de g moyenne*. Ce phénomène a été décrit dans la littérature, notamment par A. Weil [8]. Selon A. Weil, dans le cas d'un élargissement par *g-strain* du spectre RPE d'une espèce, la largeur du spectre est proportionnelle au champ magnétique appliqué. C'est précisément ce que nous observons ici et nous concluons donc que l'élargissement du spectre RPE des ions Ti^{3+} formé sous irradiation β dans les verres aluminoborosilicatés résulte d'un phénomène de *g-strain*.

9.5 Recuits isochrones de bs 2

Comme dans le cas des verres silicatés, nous avons procédé à une série de recuits isochrones de 15 minutes à différentes températures comprises entre 0 et 400 °C de l'échantillon bs 2 irradié aux β à $1,11 \times 10^9$ Gy. La figure 9.9 présente les spectres RPE que nous avons obtenus après chaque palier de température. Dans l'encart se trouve l'évolution du nombre de spins participant au spectre RPE de bs 2 irradié à $1,11 \times 10^9$ Gy lorsque la température de recuit augmente de 0 à 400 °C.

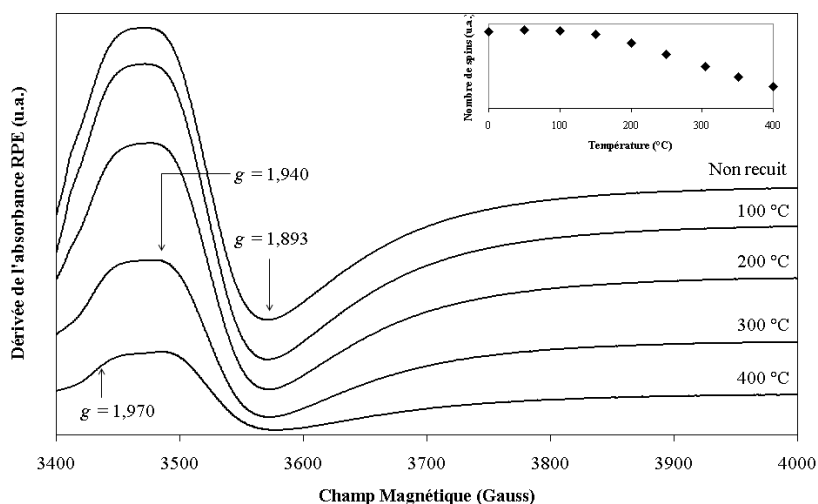


FIGURE 9.9 – Spectres RPE des ions Ti^{3+} dans l'échantillon bs 2 irradié aux β à $1,11 \times 10^9$ Gy recuit 15 minutes à différentes températures entre 0 et 400 °C. Conditions d'enregistrement : $p = 1$ mW ; $T = 20$ K ; $\nu = 9,940$ GHz. Encart : évolution du nombre de spins participant aux spectres RPE de bs 2 irradié lorsque la température de recuit augmente.

Nous voyons que lorsque la température de recuit augmente, les spectres RPE présentent deux principales évolutions. Premièrement, nous observons l'apparition d'un épaulement vers $g = 1,970 \pm 0,003$ et une augmentation de la largeur à mi hauteur de la partie négative du spectre RPE. Nous attribuons les

évolutions observées sur la figure 9.9 à une variation des proportions des ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} . Plus précisément, nous voyons sur l'encart que l'intensité pic à pic des spectres RPE est constante jusqu'à ce que la température de recuit atteigne 100°C . Lorsque la température de recuit dépasse 100°C , l'intensité pic à pic diminue en fonction de la température suivant une relation linéaire. Cette évolution, conjuguée au changement de forme observés sur le spectre RPE nous permet de conclure que les ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} sont stables jusqu'à environ 100°C . Lorsque la température dépasse 100°C , nous concluons que la quantité d'ions Ti^{3+} dans chacun des deux sites diminue mais que la quantité d'ions Ti^{3+} dans le site b_{II} diminue plus vite que la quantité d'ions Ti^{3+} dans le site b_{III} . Les ions Ti^{3+} dans le site b_{II} sont donc moins stables que les ions Ti^{3+} dans le site b_{III} .

Pour terminer, nous pouvons remarquer que nous retrouvons ici un comportement très similaire au comportement des ions Ti^{3+} dans les verres silicatés soumis à des recuits isochrones similaires. Pour comparer les comportements des échantillons de verre silicaté et alumino-borosilicaté, nous représentons sur la figure 9.10 l'évolution du nombre spins normalisé à 1 dans les échantillons db 2 et bs 2 respectivement irradiés aux β à $1,26 \times 10^9$ et $1,11 \times 10^9$ Gy.

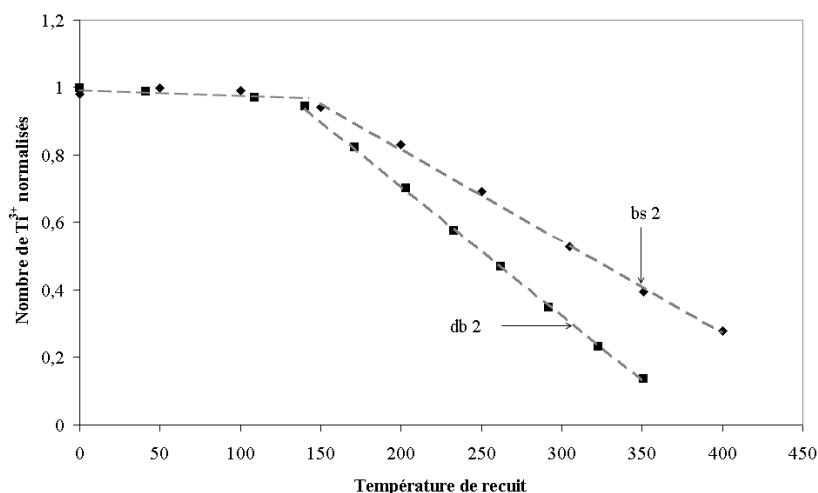


FIGURE 9.10 – Évolution du nombre de spins normalisé participant au spectre RPE dans les échantillons de verre silicaté db 2 et alumino-borosilicaté bs 2 respectivement irradiés aux β à $1,26 \times 10^9$ et $1,11 \times 10^9$ Gy.

Nous voyons que les deux échantillons présentent un comportement similaire : le nombre de spins ne varie quasiment pas lorsque la température de recuit est comprise entre 0 et 100°C ; lorsque la température de recuit est supérieure à 100°C , le nombre de spins participant au spectre RPE diminue de façon linéaire avec la température. Toutefois, lorsque la température augmente, nous voyons que le nombre de spins dans l'échantillon de verre silicaté diminue plus vite que le nombre de spins dans

l'échantillon de verre alumino-borosilicaté. Nous concluons donc que les sites b_{II} et b_{III} sont plus stables que les sites s_{II} et s_{III} . Nous pouvons supposer que cette différence de stabilité résulte notamment de la présence du bore, connu pour modifier la conductivité thermique des verres. En particulier, N. Ghoneim et M. Halawa [9] ont étudié la conductivité thermique de verre silicatés contenant différentes quantités de bore. Ces auteurs montrent alors que remplacer Na_2O par B_2O_3 augmente la conductivité thermique du verre.

9.6 Spectre RPE des défauts d'irradiation

9.6.1 Identification des défauts participant au spectre RPE

La figure 9.11 présente le spectre RPE des défauts engendrés par l'irradiation β d'un verre alumino-borosilicaté (bs 21). En observant les valeurs de g des différents pics indiqués sur la figure (cf. tableau 4.2 et [10]), nous reconnaissons sur ce spectre complexe la somme des spectres RPE des défauts de type BOHC et HC_1 .

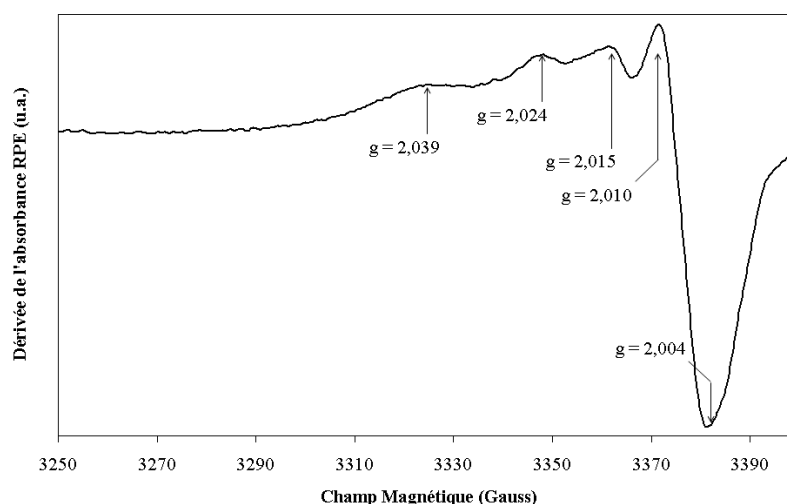


FIGURE 9.11 – Spectre RPE des centres paramagnétiques induits par l'irradiation aux β à $5,53 \times 10^8$ Gy dans le verre bs 21.

9.6.2 Évolution en fonction de la dose totale intégrée

La figure 9.12 présente l'évolution des spectres RPE des défauts d'irradiation créés dans un verre alumino-borosilicaté non dopé (à gauche) ou dopé titane (à droite) lorsque la dose totale intégrée augmente de $3,37 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy.

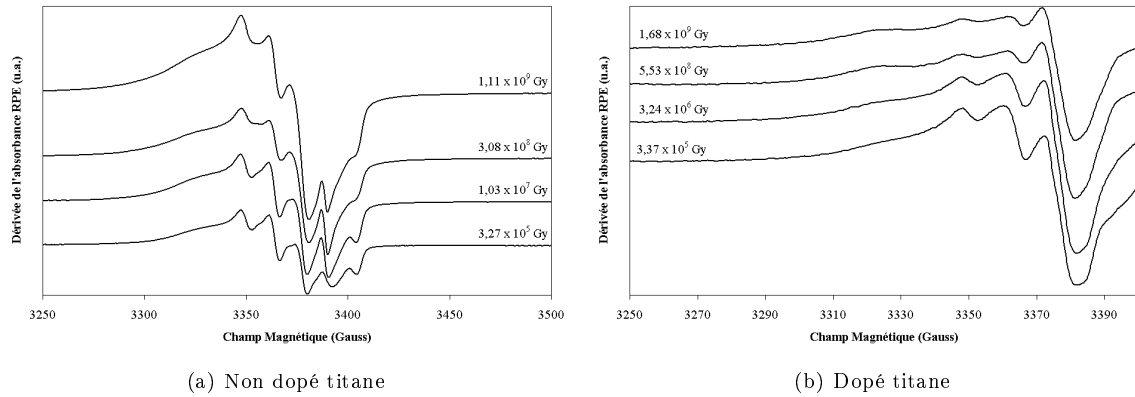


FIGURE 9.12 – Spectre RPE des défauts d'irradiation engendrés dans des échantillons de verre aluminoborosilicaté non dopé et dopé en titane et irradié aux β à différentes doses.

Tout d'abord, nous reconnaissons sur le spectre RPE des défauts de l'échantillon non dopé en titane la somme des spectres RPE des défauts de type E' , BOHC et HC_1 . Nous reviendrons dans le prochain paragraphe sur l'absence du spectre des E' dans le spectre de l'échantillon dopé en titane. Pour l'instant, nous observons simplement que plus la dose intégrée par l'échantillon non dopé augmente, plus l'intensité pic à pic du spectre RPE des défauts augmente. Au contraire, sur la figure de droite, nous voyons que plus la dose intégrée par l'échantillon dopé en titane augmente, plus l'intensité pic à pic du spectre RPE des défauts diminue. Nous retrouvons dans ce cas le comportement observé dans les verres silicatés dopés titane (cf. figure 4.13).

9.6.3 Évolution en fonction de la quantité de titane

La figure 9.13 montre les spectres RPE d'un échantillon de verre aluminoborosilicaté non dopé et dopé titane de 0,05% mol à 1% mol et irradié aux β à $3,08 \times 10^8$ Gy.

Nous observons que comme dans le cas des verres silicatés, plus le dopage en titane de l'échantillon augmente, plus l'intensité pic à pic du spectre RPE des défauts d'irradiation diminue. À l'image du cas des verres silicatés, nous pouvons supposer que ce comportement résulte d'un processus de capture des excitons formés par l'irradiation. Plus précisément, nous pouvons remarquer que le spectre RPE des défauts d'irradiation formés dans l'échantillon non dopé est la somme des spectres RPE que l'on peut attribuer aux défauts de type E' , BOHC, et HC_1 . Lorsque l'on passe de l'échantillon non dopé à l'échantillon le plus faiblement dopé, on voit que le pic attribué au signal des centres E' disparaît. Nous concluons que le titane se comporte donc comme un piège à électrons : en ajoutant du titane au verre celui-ci consomme les électrons apportés par l'irradiation β et limite la formation des centres E' . Si on passe

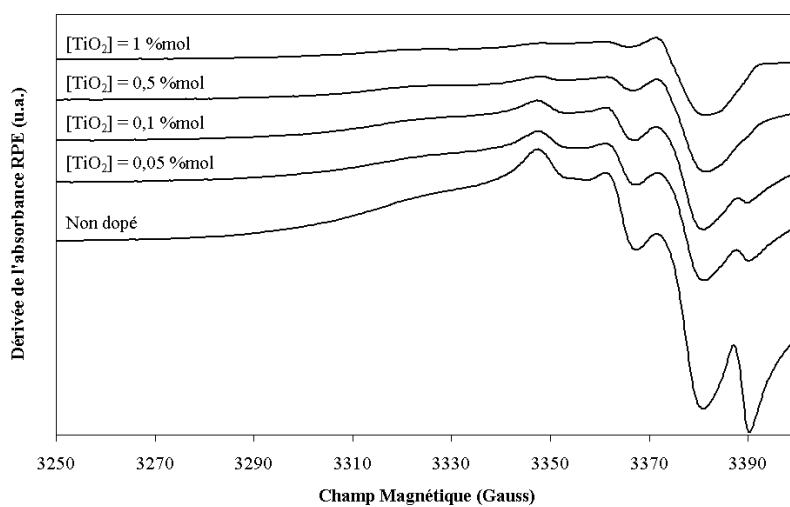


FIGURE 9.13 – Spectre RPE des défauts d'irradiation engendrés dans un verre aluminoborosilicaté dopé à différentes quantités de titane et irradié aux β à $3,08 \times 10^8$ Gy.

maintenant au spectre RPE des échantillons de dopage supérieur, on remarque que la contribution du spectre RPE des BOHC diminue lorsque le dopage augmente. Le spectre RPE des défauts d'irradiation dans l'échantillon contenant 1%mol de titane ne contenant quasiment plus que le spectre RPE des HC₁. Pour expliquer ce comportement, nous pouvons supposer que les ions Ti³⁺ et les défauts BOHC sont proches et qu'il existe des recombinaisons.

Résumé

Nous avons étudié par spectroscopie de RPE les ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés.

- L'irradiation β d'un verre alumino-borosilicaté dopé titane entraîne d'une part la réduction du Ti^{4+} vers Ti^{3+} et d'autre part la formation de défauts d'irradiation. La forme du spectre RPE des ions Ti^{3+} (et donc les sites de Ti^{3+} formés) dépend de la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$ du verre.
- Plus la dose intégrée par un échantillon de verre alumino-borosilicaté augmente, plus le nombre d'ions Ti^{3+} formés augmente.
- Il existe trois sites des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés : b_I , b_{II} et b_{III} dont les paramètres et les caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

propriété	b_I	b_{II}	b_{III}
Domaine de formation	$\frac{NBO}{T} > 1$	Toutes valeurs du rapport $\frac{NBO}{T}$	
g expérimental	$g_{\perp} = 1,970$ $g_{//} = 1,939$	$g_x \simeq 1,903$ $g_y \simeq 1,925$ $g_z \simeq 1,970$	$g_x \simeq 1,886$ $g_y \simeq 1,871$ $g_z \simeq 1,940$
Largeurs des raies	faible	Composante g_x très large ; composantes g_y et g_z plus fines.	
Stabilité lors du recuit	?	moins stable	plus stable

TABLEAU 9.1 – Caractéristiques expérimentales des différents sites de Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés irradiés aux β .

- Plus le dopage en titane est important, plus le nombre d'ions Ti^{3+} dans le site b_{III} augmente.
- Remplacer les ions Na^+ par des ions K^+ semble induire une augmentation du nombre d'ions $[\text{IV}]\text{Ti}^{4+}$.
- Lors d'une série de recuits isochrones de 15 minutes à différentes températures entre 0 et 400 °C, les sites b_{II} et b_{III} sont plus stables que les sites s_{II} et s_{III} .
- Les spectres RPE enregistrés en bande X et en bande Q des ions Ti^{3+} ont la même forme. Cela traduit l'existence d'un phénomène de *g-strain*.
- L'irradiation β des verres alumino-borosilicaté dopés titane induit des défauts paramagnétiques principalement de type HC_1 et BOHC . Un verre non dopé titane comprendra en plus des centres de type E' . En revanche, un site de type E' correspond à un électron piégé. Il n'existera pas en présence de Ti^{4+} car celui-ci va consommer tous les électrons pour le processus de réduction.
- Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente la quantité de défauts d'irradiation observée en RPE dans un verre alumino-borosilicaté non dopé titane augmente.

- Lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente la quantité de défauts d'irradiation observée en RPE dans un verre alumino-borosilicaté dopé titane diminue. Cela semble résulter d'une interaction dipolaire ou d'une recombinaison entre les défauts d'irradiation et les ions Ti^{3+} .
- Plus le dopage en titane de l'échantillon est important, moins la quantité de défauts d'irradiation formés est importante. Ce processus, restant à déterminer, résulte peut être d'un processus de blocage des excitons produits par l'irradiation.

Bibliographie

- [1] L. Cormier, D. Ghaleb, J.-M. Delaye, and G. Calas. Competition for charge compensation in borosilicate glasses : Wide-angle X-ray scattering and molecular dynamics calculations. *Physical Review B*, 61 :14495–14499, 2000.
- [2] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(16) :3039–3053, 1996.
- [3] G. Naga Raju, Y. Gandhi, R. N. Srinivasa, and N. Veeraiah. Study on the influence of TiO₂ on the insulating strength of ZnO-ZnF₂-B₂O₃ glasses by means of dielectric properties. *Solid State Communications*, 139 :64–69, 2006.
- [4] S. Arafa and A. Bishay. ESR and optical absorption spectra of irradiated borate glasses containing titanium. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11 :75–82, 1970.
- [5] S. Arafa. Titanium centers induced in borate glasses by irradiation. *Journal of The American Ceramic Society*, 55(3) :137–141, 1971.
- [6] Y.M. Kim and P.J. Bray. Electron spin resonance studies of gamma-irradiated alkali titanate glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 53(2) :716–723, 1970.
- [7] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [8] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [9] N. Ghoneim and M. Halawa. Effect of boron oxide on the thermal conductivity of some silicate glasses. *Thermochimica Acta*, 83 :341–345, 1985.
- [10] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas. Radiation induced paramagnetic centres in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 141 :580–584, 1998.

Chapitre 10

Simulation de spectre RPE

L'étude par spectroscopie RPE des verres alumino-borosilicatés dopés au titane et irradiés aux β nous a permis de mettre en évidence l'existence de trois sites différents des ions Ti^{3+} : b_I , b_{II} et b_{III} . Nous allons ici grâce à la simulation de spectre RPE reproduire les spectres RPE de ces trois sites élémentaires des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés et nous montrerons alors que le site b_I n'est autre que le site s_I . Nous verrons ensuite l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans chacun de ces sites en fonction de la composition chimique et de la dose totale intégrée par les échantillons de verre alumino-borosilicatés. Enfin, nous terminerons en examinant l'évolution des largeurs anisotropes associées à chacun de ces sites.

10.1 Identification des spectres élémentaires b_I , b_{II} et b_{III}

10.1.1 Spectre b_I

Nous avons déjà remarqué dans notre étude par spectroscopie RPE expérimentale les similitudes existant entre le spectre RPE du site s_I des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres silicatés et le spectre RPE du site b_I des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés. Pour identifier précisément les paramètres RPE (valeurs de g , largeurs isotropes et anisotropes) du spectre RPE b_I , nous avons donc pris comme point de départ le spectre simulé de s_I et nous avons ajusté ses paramètres en prenant comme référence le spectre RPE expérimental de bs 24 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy. La méthode d'ajustage est celle décrite au paragraphe 2.4.6.1 et le résultat obtenu au terme du calcul est présenté sur la figure 10.1.

Nous voyons immédiatement que le spectre simulé de b_I permet de reproduire le spectre RPE ex-

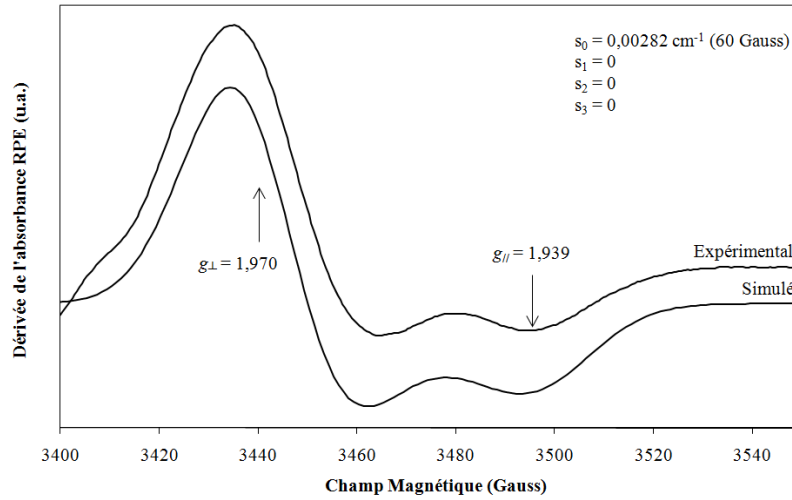


FIGURE 10.1 – Spectre RPE expérimental de bs 24 irradié aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy et spectre RPE simulé du site élémentaire b_I .

périmental des ions Ti^{3+} dans le verre bs 24 irradié à $3,23 \times 10^7$ Gy. L'écart constaté vers 3400 Gauss peut être attribué à la présence sur le spectre RPE expérimental du spectre des défauts d'irradiation. De même, la faible différence de largeur à mi hauteur observée à $g = 1,939$ peut être attribuée à une faible participation au spectre expérimental des spectres RPE élémentaires des ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} .

Ensuite, nous concluons que les paramètres RPE du site b_I sont les mêmes que les paramètres RPE du site s_I , à savoir : $g_{//} = 1,939$, $g_{\perp} = 1,970$, $s_0 = 60$ Gauss et aucune largeur anisotrope. Or, nous avons vu au paragraphe §9.3.2 que les spectres RPE des échantillons de verre alumino-borosilicaté contenant des ions Ti^{3+} dans le site b_I présentaient aux plus fortes doses une évolution similaire aux spectres RPE des échantillons de verre silicaté contenant des ions Ti^{3+} dans le site s_I . Puisque les paramètres RPE des sites b_I et s_I sont identiques et que les évolutions à forte dose sont similaires, nous concluons que les sites b_I et s_I ne constituent qu'un seul et même site. A partir de maintenant, nous garderons donc à l'esprit que ce site des ions Ti^{3+} est le même dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés. Toutefois, nous conserverons les notations s_I et b_I pour indiquer plus précisément la nature du verre (silicaté ou alumino-borosilicaté) contenant les ions Ti^{3+} que l'on considère.

10.1.2 Spectre b_{II}

Nous avons montré lors de notre étude par RPE expérimentale qu'il existait dans les verres alumino-borosilicatés irradiés aux β deux autres sites des ions Ti^{3+} : b_{II} et b_{III} . Nous avons par ailleurs vu

que les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} pouvaient être très semblables mais pas superposables aux spectres des ions Ti^{3+} dans les sites s_{II} et s_{III} (cf. par exemple §9.1). Sachant cela, nous sommes partis des spectres RPE de s_{II} et s_{III} identifiés précédemment et nous avons ajusté leurs paramètres RPE en prenant comme référence les spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés. Ainsi nous avons pu identifier grâce au programme ZFSFIT les paramètres RPE (valeurs de g , largeurs isotropes et anisotropes) des spectres RPE élémentaires b_{II} et b_{III} . Une combinaison linéaire des spectres RPE de ces trois sites b_I , b_{II} et b_{III} nous a alors permis de reproduire les spectres RPE expérimentaux des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés avec un accord entre simulation et expérience du même ordre que l'accord obtenu dans le cas des verres silicatés. Par exemple, la figure 10.2 compare les spectres RPE expérimentaux et simulés de trois verres alumino-borosilicatés (bs 2, bs 22 et bs 24) de $\frac{NBO}{T}$ différents (respectivement 0,11 ; 0,5 et 1,34) irradiés aux β à trois doses différentes ($3,23 \times 10^7$, $5,52 \times 10^8$ et $1,68 \times 10^9$ Gy). De façon plus complète, l'ensemble de tous les spectres RPE expérimentaux des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les verres alumino-borosilicatés et reproduits par simulation est donné en annexe E.

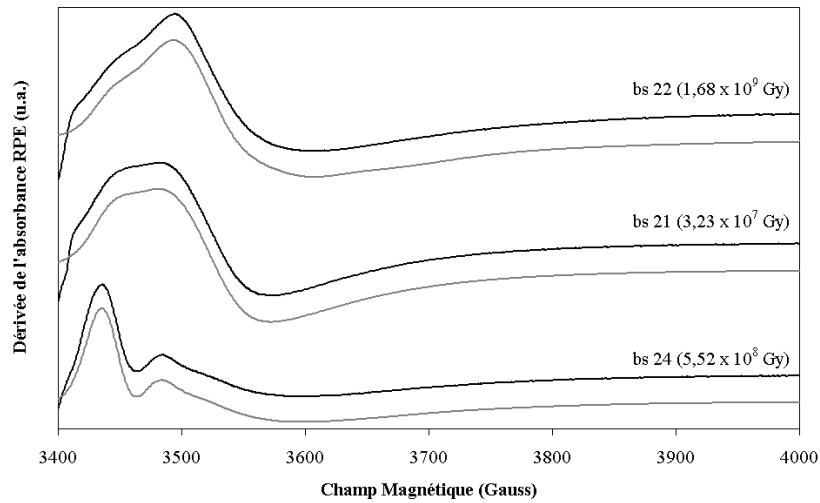
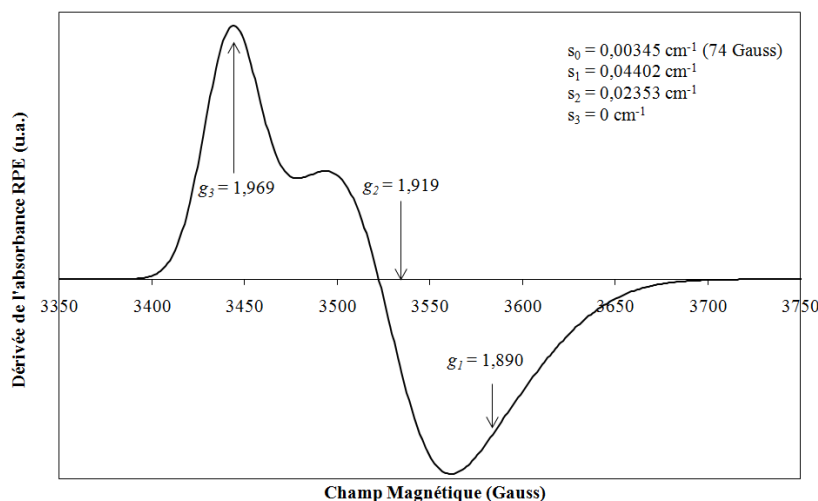


FIGURE 10.2 – Illustration de l'accord entre les spectres RPE expérimentaux des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés (en noir) et les spectres RPE que nous avons obtenus par simulation (gris). Ces spectres obtenus par simulation sont la somme pondérée des spectres RPE simulés b_I , b_{II} et b_{III} .

La figure 10.3 montre le spectre RPE simulé des ions Ti^{3+} dans le site b_{II} . Ce spectre est caractérisé par trois valeurs de g différentes : $g_1 = 1,890$, $g_2 = 1,919$ et $g_3 = 1,969$ traduisant une symétrie rhombique [1]. La largeur isotrope de ce site vaut $s_0 = 74$ Gauss (soit $0,00345 \text{ cm}^{-1}$) et les largeurs anisotropes s_y et s_z respectivement $0,02353$ et $0,04402 \text{ cm}^{-1}$.

A l'exception des travaux de V. Laguta *et al.* [2] que nous avons déjà présenté, nous n'avons pas

FIGURE 10.3 – Spectre simulé du site b_{II} .

trouvé dans la littérature d'autres exemples de travaux rapportant un spectre RPE proche de celui que nous obtenons ici. Tout au plus pouvons nous remarquer que la valeur de g_y du site b_{II} est exactement égale à la valeur rapportée par V. Laguta *et al.* Comme dans le cas du spectre s_{II} , la forme du spectre b_{II} est proche de la forme du spectre RPE rapporté par V. Laguta *et al.*

Observons alors les différences existant entre les spectres simulés de b_{II} et s_{II} , comparés sur la figure 10.4. Afin d'obtenir des spectres totalement comparables, nous avons ici arbitrairement normalisé le maximum d'intensité de ces deux spectres à la même valeur. Nous voyons immédiatement que les spectres ont des formes très similaires et si l'on observe les valeurs de g , nous constatons de plus que les valeurs de g_z sont très proches : respectivement 1,965 et 1,969 pour s_{II} et b_{II} . Notons d'ailleurs que la différence entre ces deux valeurs (0,004) est faible mais significative car supérieure à l'erreur de mesure expérimentale sur les valeurs de g , estimée à $\pm 0,003$. Les valeurs de g_y et g_x sont elles en revanche plus faibles dans le cas de s_{II} que de b_{II} .

Le fait que les valeurs de g_z soient très proches alors que les valeurs de g_x et g_y sont différentes nous indique qu'il existe une distorsion équivalente de l'environnement des ions Ti^{3+} et différente dans les deux autres directions. Ensuite, l'écart entre valeurs de g , rappelée dans le tableau 10.1 et interprété comme une mesure de la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} , est inférieure dans le cas de b_{II} . Nous concluons donc que la présence des atomes de bore ou d'aluminium induit une distorsion rhombique plus faible de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{II} à la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site s_{II} .

Après avoir comparé les valeurs de g , passons aux largeurs. Le tableau 10.2 compare ainsi les largeurs

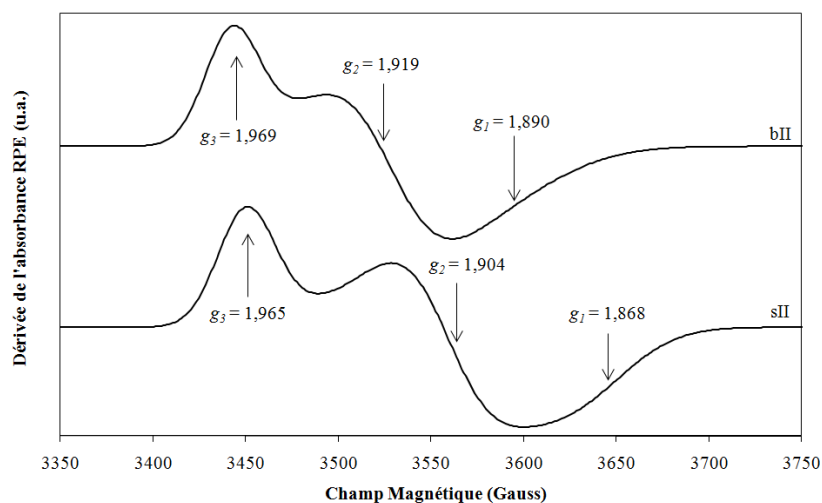


FIGURE 10.4 – Spectres simulés des sites b_{II} et s_{II} . Le maximum d'intensité de ces deux spectres a été normalisé à la même valeur.

Δ_g	s_{II}	b_{II}
$g_z - g_y$	0,061	0,050
$g_z - g_x$	0,097	0,079
$g_y - g_x$	0,036	0,029

TABEAU 10.1 – Différences entre les valeurs de g pour les sites s_{II} et b_{II} .

isotropes et anisotropes associées aux spectres RPE s_{II} et b_{II} . Nous voyons que l'ensemble des valeurs sont du même ordre de grandeur et très proches pour les deux sites. Nous pouvons alors faire deux remarques. Premièrement, rappelons que notre méthode d'ajustage des spectres simulés définit comme étant nulle la largeur anisotrope s_3 et ce, quel que soit le site considéré. Cela explique donc que les valeurs de s_3 soient toutes les deux nulles. Deuxièmement, nous pouvons remarquer que les largeurs que nous avons interprétées comme traduisant le phénomène de *g-strain* sont supérieures pour le site b_{II} . Nous concluons donc que la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{II} est supérieure à la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site s_{II} . Cette plus grande variabilité peut s'expliquer par la plus grande distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{II} que dans le site s_{II} . On peut en effet imaginer que plus la distorsion de l'environnement est grande, plus les variations autour d'une distorsion moyenne pourront être importantes. Cependant nous ne pouvons ici conclure en nous appuyant uniquement sur l'observation de nos paramètres RPE obtenus par simulation.

Largeur	s_{II}	b_{II}
s_0	0,00363	0,00345
s_1	0,03107	0,04402
s_2	0,02088	0,02353
s_3	0	0

TABLEAU 10.2 – Largeurs (en cm^{-1}) isotropes (s_0) et anisotropes (s_1 , s_2 et s_3) des spectres RPE simulés des sites s_{II} et b_{II} .

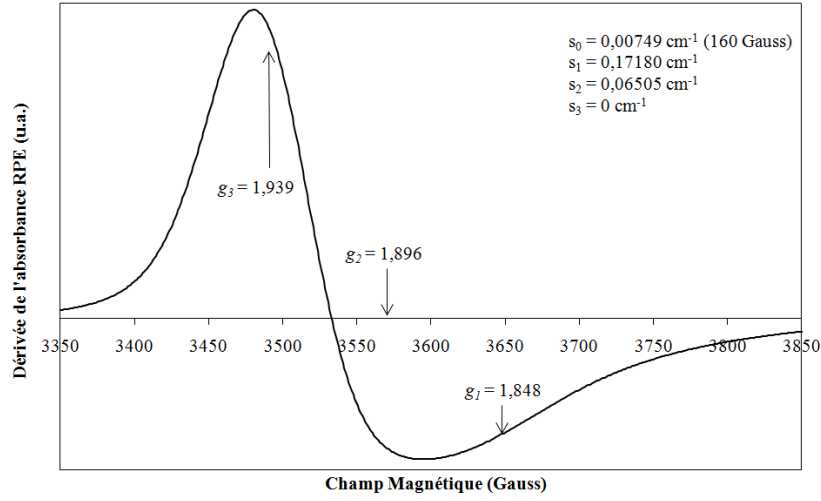
10.1.3 Spectre b_{III}

De la même façon que pour le site b_{II} , nous avons déterminé les paramètres RPE du site b_{III} à partir des paramètres RPE du site s_{III} . En procédant ainsi nous avons obtenu le spectre RPE simulé du site b_{III} présenté sur la figure 10.5.

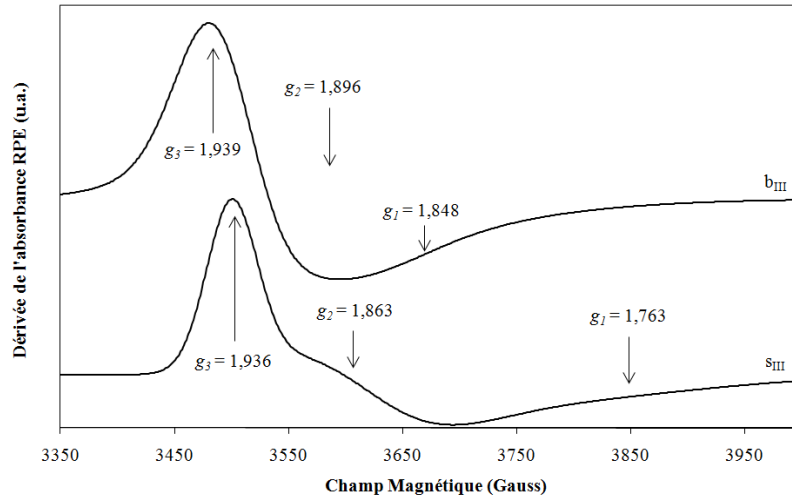
Ce site est donc caractérisé par trois valeurs de g différentes : $g_1 = 1,848$; $g_2 = 1,896$ et $g_3 = 1,939$. Comme précédemment, puisque $g_x \neq g_y \neq g_z$ nous pourrions conclure que le site b_{III} est un site de distorsion rhombique [1]. La largeur isotrope est de $s_0 = 160$ Gauss ($0,00749 \text{ cm}^{-1}$) et les largeurs anisotropes s_1 et s_2 sont respectivement égales à $0,17180 \text{ cm}^{-1}$ et $0,06505 \text{ cm}^{-1}$.

Nous n'avons pas trouvé d'exemple de spectre RPE similaire au spectre RPE de b_{III} dans la littérature sur les verres contenant du bore et étudiés par spectroscopie RPE. En revanche, nous pouvons simplement noter la forme similaire des spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation γ (et non pas β) dans les verres silicatés (cf. par exemple figure 4.3.4).

Comparons maintenant sur la figure 10.6 les spectres RPE simulés des ions Ti^{3+} dans les sites s_{III}

FIGURE 10.5 – Spectre simulé du site b_{III} .

et b_{III} . Nous voyons que les valeurs de g_z sont très proches : 1,936 pour b_{III} et 1,939 pour s_{III} . La différence entre ces deux valeurs, 0,003, est égale à l'erreur expérimentale existant sur les valeurs de g . Nous concluons donc que les sites b_{III} et s_{III} sont définis par la même valeur de g_z . Les valeurs de g_x et g_y définissant le site b_{III} sont en revanche supérieures aux valeurs de g_x et g_y définissant le site s_{III} . L'écart entre ces valeurs est bien supérieur dans le cas du site s_{III} que dans le cas du site b_{III} .

FIGURE 10.6 – Spectres simulés des sites b_{III} et s_{III} . Le maximum d'intensité de ces deux spectres a été normalisé à la même valeur.

Globalement, nous pouvons donc faire deux conclusions. Premièrement, l'existence d'une valeur identique de g_z pour les sites s_{III} et b_{III} nous permet de conclure qu'il existe une distorsion l'environnement

des ions Ti^{3+} présents dans le site b_{III} semblable à la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site s_{II} . Deuxièmement, la différence d'écart entre les valeurs de g des deux sites b_{III} et s_{III} nous permet de conclure que la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site s_{III} est bien supérieure à la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{III} .

Venons en maintenant aux largeurs isotropes et anisotropes. Le tableau 10.3 compare les valeurs de s_0 , s_1 , s_2 et s_3 pour les deux sites b_{III} et s_{III} .

Largeur	s_{III}	b_{III}
s_0	0,00514	0,00749
s_1	0,13127	0,17180
s_2	0,06273	0,06505
s_3	0	0

TABLEAU 10.3 – Largeurs (en cm^{-1}) isotropes (s_0) et anisotropes (s_1 , s_2 et s_3) des spectres RPE simulés des sites s_{II} et b_{II} .

Nous voyons que les largeurs isotropes s_0 et anisotropes s_1 et s_2 sont du même ordre de grandeur pour les deux sites. Toutefois, les largeurs isotropes s_0 et anisotropes s_1 du site b_{III} sont supérieures aux largeurs correspondantes du site s_{III} . Au contraire, bien que la valeur de la largeur anisotrope s_2 du site b_{III} soit légèrement supérieure à la largeur anisotrope s_2 du site s_{III} , les deux valeurs sont assez proches. Globalement, cela nous permet de conclure que la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} est supérieure lorsque ces ions sont dans le site b_{III} plutôt que dans le site s_{III} .

10.1.4 Pertinence des spectres b_I , b_{II} et b_{III}

Comme précédemment, nous avons reproduit par simulation les spectres RPE des échantillons de verre alumino-borosilicatés pour lesquels nous avons fait varier le rapport $\frac{NBO}{T}$ ou le dopage en titane. Nous avons donc repris dans ce paragraphe la notation adoptée au paragraphe 5.1.4 dans le cas de l'étude de la pertinence des spectres simulés s_I , s_{II} et s_{III} . En revanche, un trait (-) signifie que les données n'étaient pas disponibles. C'est notamment le cas lorsque nous avons travaillé sur des échantillons synthétisés au début de notre étude et donc parfois irradiés à des doses différentes des doses utilisées pour les échantillons plus récents.

Ce tableau montre qu'au total, les spectres b_I , b_{II} et b_{III} permettent de reproduire 91 % des spectres RPE expérimentaux. Ces 91% se subdivisent en deux cas : dans 31 % des cas le spectre RPE expérimental est bien reproduit (" f ") et dans 60 % des cas il est parfaitement reproduit (" F "). Inversement, seulement 9 % des spectres RPE expérimentaux n'ont pu être reproduits. Au final, nous concluons donc que les spectres RPE b_I , b_{II} et b_{III} sont pertinents pour décrire les évolutions des spectres RPE expérimentaux

	3,37 x 10 ⁵ Gy	3,24 x 10 ⁶ Gy	3,23 x 10 ⁷ Gy	2,75 x 10 ⁸ Gy	5,53 x 10 ⁸ Gy	1,68 x 10 ⁹ Gy
bs 2	f	f	F	-	F	F
bs 3	F	-	F	f	-	F
bs 6	F	-	F	F	F	F
bs 22		f	F	F	F	f
bs 23		F	F	f	F	f
bs 24		f	f	F	F	f

TABLEAU 10.4 – Pertinence des spectres b_I , b_{II} et b_{III} pour reproduire les spectres RPE expérimentaux en utilisant la méthode d’ajustage décrite au §2.4.6.1.

du titane trivalent formé sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés.

Remarquons alors que le pourcentage de spectres expérimentaux reproduits par une combinaison linéaire des spectres RPE simulés est ici bien supérieur au pourcentage correspondant obtenu lors de notre étude des verres silicatés : respectivement 91 % contre 77 %. Parmi ces spectres simulés reproduisant les spectres RPE expérimentaux, le nombre de spectre reproduisant *parfaitement* (F) les spectres RPE expérimentaux est semblable dans le cas des verres alumino-borosilicatés et des verres silicatés : respectivement 60 % contre 57 %. En revanche, le nombre de spectres RPE expérimentaux reproduits par simulation mais de manière imparfaite (f) est bien supérieur dans le cas des verres alumino-borosilicatés : 31 % dans ce cas contre seulement 20% dans le cas des verres silicatés. Pour résumer l’état de nos résultats, nous pourrions donc dire empiriquement que “les spectres b_I , b_{II} et b_{III} marchent aussi bien mais plus souvent que les spectres s_I , s_{II} et s_{III} ”.

Pour expliquer ce comportement, rappelons alors que la largeur à mi hauteur de la partie négative des spectres RPE des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés est inférieure à la largeur à mi-hauteur des spectres RPE des ions Ti^{3+} formés dans les verres silicatés. Nous verrons dans la suite de notre étude par simulation de spectre RPE que cette largeur peut être attribuée à l’existence d’une largeur anisotrope. Or, nous avons montré précédemment (cf. §5.1.2) qu’une largeur anisotrope pouvait être interprétée comme traduisant la variabilité de l’environnement des ions Ti^{3+} . Ainsi, plus la largeur anisotrope est importante, plus l’environnement des ions Ti^{3+} dans le site considéré présente une variabilité importante. Par suite, plus la variabilité du site sera importante, plus l’environnement des ions Ti^{3+} dans ce site sera distribué autour d’un environnement moyen (i.e. d’un environnement présent dans le reste du verre) et plus il sera donc difficile de le reproduire par simulation. Par conséquent, nous concluons que la différence de qualité entre les spectres b_I , b_{II} et b_{III} d’une part et s_I , s_{II} et s_{III} d’autre part résulte principalement de la différence de variabilité entre les environnements b_{II} et b_{III} d’une part et s_{II} et s_{III} d’autre part. Nous ne prenons pas en compte l’environnement s_I ou b_I car nous avons vu qu’il s’agissait d’un seul

et même environnement et que, d'après les résultats, il ne comporte pas de largeur anisotrope dans sa définition.

Pour terminer, remarquons également que les spectres RPE expérimentaux ne pouvant être reproduits par simulation de spectre RPE correspondent tous aux spectres RPE d'échantillons irradiés aux plus faibles doses. En cela, nous retrouvons ici le comportement des verres silicatés pour lesquels nous avons déjà souligné ce problème (*problème des faibles doses*) et pour lequel nous avons déjà proposé plusieurs interprétations (cf. §5.1.4).

10.2 Nombre de Ti^{3+} en fonction de la composition chimique

Le figure 10.7 présente l'évolution du nombre total d'ions Ti^{3+} formés dans les verres aluminoborosilicatés irradiés à différentes doses lorsque le dopage en titane augmente.

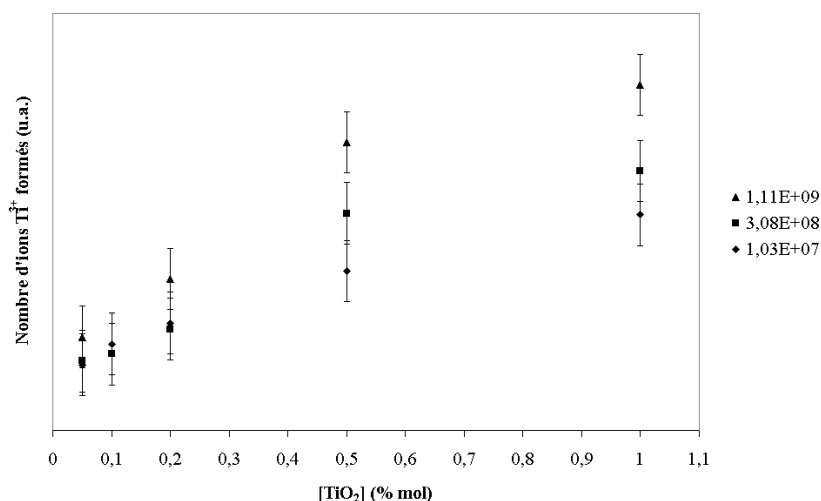


FIGURE 10.7 – Évolution, en fonction du dopage en titane, du nombre d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres aluminoborosilicatés.

La figure montre que tout d'abord que, quelque soit la dose intégrée par l'échantillon, plus le dopage de l'échantillon est important, plus le nombre d'ions Ti^{3+} formés est important. Ensuite, nous voyons que pour un dopage en titane donné, plus la dose intégrée est importante, plus le nombre d'ions Ti^{3+} formés est important. Globalement, nous observons donc ici un comportement des échantillons auquel on pourrait s'attendre a priori. Bien entendu, ce comportement a également été observé dans la littérature. Par exemple, S. Arafa [3] montre que l'intensité des spectres RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les verres $\text{K}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ augmente lorsque la concentration en titane dans l'échantillon augmente.

Rappelons toutefois que nous avons observé un comportement opposé dans le cas des verres silicatés.

Le dernier point que nous pouvons remarquer sur la figure 10.7 est la forme de l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés en fonction du dopage en titane : nous voyons ici une dépendance grossièrement linéaire. Dans la littérature, plusieurs auteurs observent des comportements différents. Par exemple, S. Arafa et A. Bishay [4] ont tracé l'évolution de l'intensité du spectre RPE des ions Ti^{3+} formés sous irradiation γ dans des verres B_2O_3 - CaO - TiO_2 . Lorsque le dopage de leur échantillon augmente de 0 à 10 % mol, ils observent une évolution en cloche renversée¹ de cette intensité RPE. G. Raju *et al.* [5] ont quant à eux étudié par RPE des verres ZnO - ZnF_2 - B_2O_3 contenant de 0 à 0,6 % mol de TiO_2 . Ces auteurs ne rapportent malheureusement pas l'évolution de l'intensité de leurs spectres RPE des ions Ti^{3+} mais si nous reprenons leurs données, nous obtenons une progression linéaire de l'intensité pic à pic des spectres RPE des ions Ti^{3+} en fonction du dopage en titane de l'échantillon. Nous avons déjà observé dans le cas des verres silicatés que la nature du rayonnement utilisé jouait un rôle très important sur les sites de Ti^{3+} formé mais nous voyons ici que la progression, en fonction du dopage en titane, du nombre d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation ionisante semble donc aussi fortement dépendre de la matrice considérée. Nous pouvons alors penser que ce comportement reflète deux choses : premièrement l'existence de différentes efficacités de réduction pour les différents sites des ions Ti^{3+} et deuxièmement, une dépendance de ces efficacités de réduction en fonction du dopage en titane.

10.3 Nombre de Ti^{3+} en fonction de la dose totale intégrée

Nous allons maintenant nous intéresser au nombre d'ions Ti^{3+} formés dans les verres aluminoborosilicatés en fonction de la dose totale intégrée par l'échantillon. Nous commencerons par examiner l'évolution du nombre total d'ions Ti^{3+} formés puis nous verrons l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des trois sites de Ti^{3+} existant dans les verres aluminoborosilicatés.

10.3.1 Évolution du nombre total de Ti^{3+} formés sous irradiation

La figure 10.8 présente l'évolution du nombre total d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres aluminoborosilicatés. Puisque nous avons vu ci-dessus que la quantité d'ions Ti^{3+} formés dépendait aussi du dopage en titane de l'échantillon, nous n'avons représenté sur la figure 10.8 que le nombre total d'ions Ti^{3+} formés dans des échantillons contenant tous la même quantité de titane, soit 1 %mol.

Tout d'abord, nous voyons globalement que plus la dose intégrée par l'échantillon est importante, plus

1. C'est à dire de la forme $-ax^2 + bx + c$ où x est le dopage en titane de l'échantillon et a , b et c sont des coefficients réels.

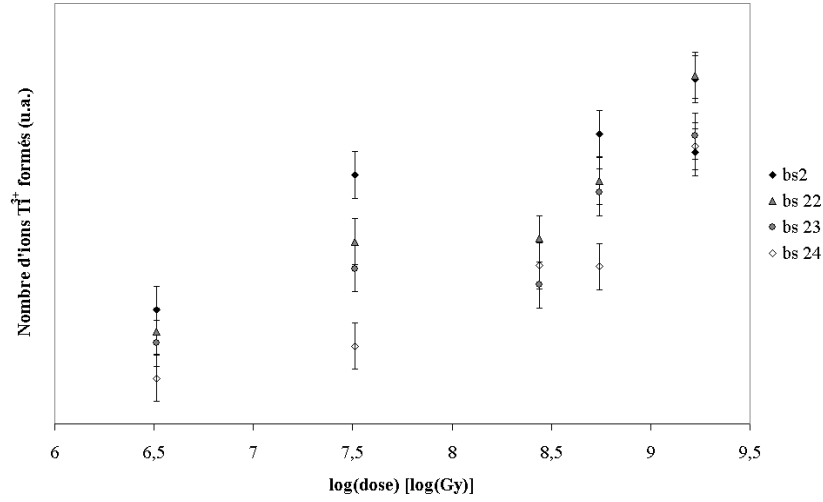


FIGURE 10.8 – Évolution, en fonction de la dose totale intégrée par l'échantillon, du nombre d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés.

le nombre d'ions Ti^{3+} formés est important. La dispersion des points, notamment pour les doses allant de 10^6 à 10^7 Gy, semble indiquer que, bien que le nombre total de Ti^{3+} formés dépend du logarithme de la dose totale intégrée par l'échantillon, cette dépendance n'est pas linéaire.

10.3.2 Évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans les sites b_I , b_{II} et b_{III}

Le trois graphiques regroupés sur la figure 10.9 montrent l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des sites b_I , b_{II} et b_{III} des ions Ti^{3+} existant dans les verres alumino-borosilicatés. Les échelles des trois graphiques sont identiques.

Commençons par examiner le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_I , observé sur les spectres RPE des échantillons bs 23 et bs 24, lorsque la dose intégrée par l'échantillon de verre alumino-borosilicaté augmente. Sur les spectres RPE de ces deux échantillons nous voyons que la quantité d'ions Ti^{3+} formés sous irradiation reste constante lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente de $3,27 \times 10^5$ à $1,11 \times 10^9$ Gy. Nous retrouvons bien évidemment ici le comportement observé dans le cas du site s_I présent dans les verres silicatés.

Passons maintenant à l'évolution du nombre de Ti^{3+} formés dans le site b_{II} en fonction de la dose totale intégrée par l'échantillon. Nous voyons qu'à l'opposé du site b_I , la quantité d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} augmente lorsque la dose augmente. Toutefois, cette progression se fait en deux temps. Dans un premier temps et lorsque la dose est comprise entre $3,27 \times 10^5$ et $3,23 \times 10^7$ Gy, le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} reste quasiment constant ou augmente très peu. Ensuite, lorsque la dose

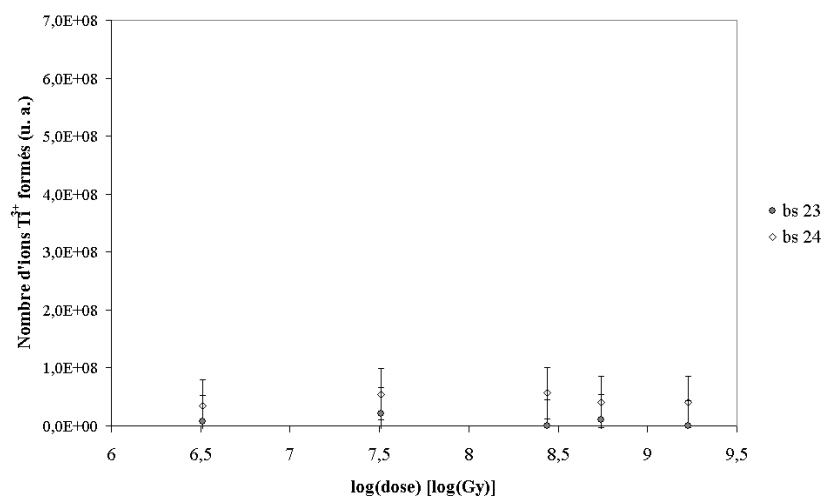
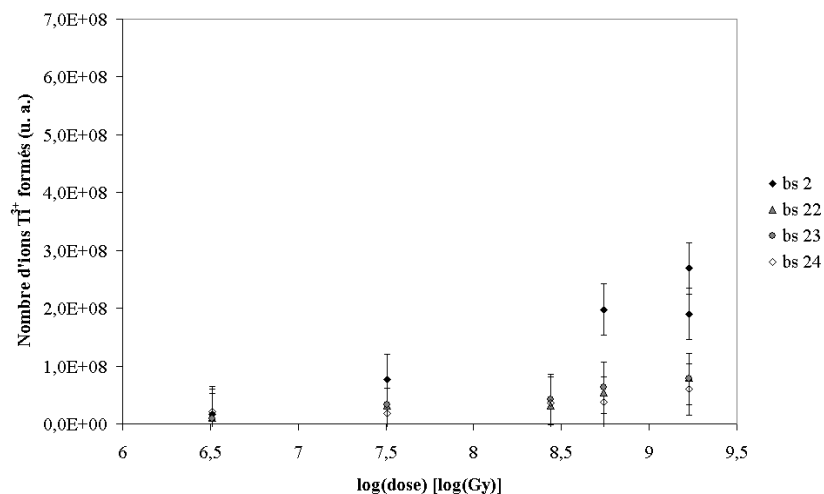
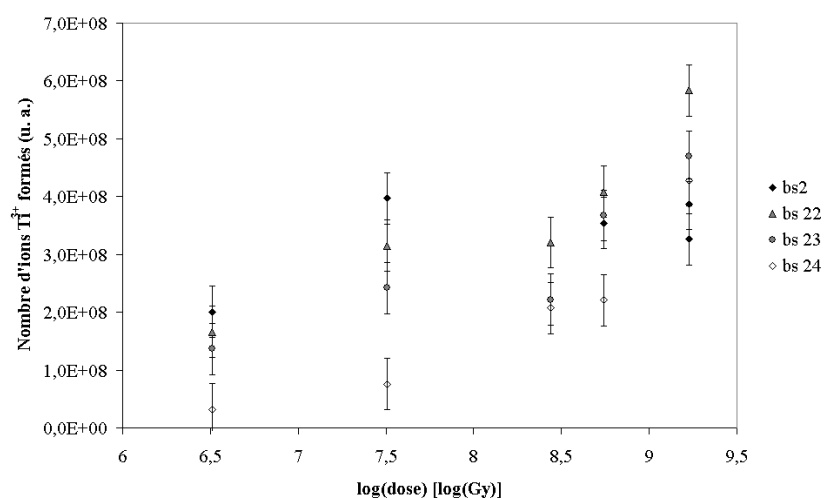
(a) b_I (b) b_{II} (c) b_{III}

FIGURE 10.9 – Évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans les sites b_I , b_{II} et b_{III} en fonction de la dose totale intégrée par l'échantillon. Les échelles des trois graphiques sont identiques.

continue d'augmenter et dépasse $3,08 \times 10^8$ Gy jusqu'à $1,11 \times 10^9$ Gy le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} augmente lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente. Or comme nous l'avons déjà signalé, il existe pour les plus fortes dose, de l'ordre du giga-gray, une migration des alcalins sous irradiation. Nous pouvons donc conclure que le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} dépend de ce processus de migration d'alcalins. Encore une fois, nous retrouvons ici un comportement similaire au comportement observé dans le cas des verres silicatés.

Enfin, terminons en observant l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{III} lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente. Si nous comparons ce graphique avec l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans les site b_I et b_{II} nous voyons que le site b_{III} est le site contenant le plus grand nombre d'ions Ti^{3+} . Rappelons à titre d'information qu'il s'agissait du site s_{III} dans le cas des verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . Ensuite, nous voyons qu'au contraire du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_I , le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{III} augmente lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente. La relation existant entre le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{III} et le logarithme de la dose totale intégrée par l'échantillon ne semble pas linéaire. Étant donné que les ions Ti^{3+} sont majoritairement dans le site b_{III} , cela explique que nous n'ayons pas observé au paragraphe précédent une relation linéaire entre le nombre total d'ions Ti^{3+} formés et la dose intégrée par l'échantillon.

Enfin, nous avons souligné que les nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{III} était supérieur au nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_{II} , lui-même supérieur au nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site b_I . En notant k_{b_I} , $k_{b_{II}}$ et $k_{b_{III}}$ les efficacités de réduction des ions Ti^{4+} dans les sites b_I , b_{II} et b_{III} , nous concluons donc que :

$$k_{b_{III}} > k_{b_{II}} > k_{b_I}$$

Pour terminer, rappelons que nous avons observé dans le cas des verres silicatés des relations entre le nombre d'ions Ti^{3+} formés dans le site s_I et les nombres d'ions formés dans les sites s_{II} et s_{III} . Nous avons essayé de retrouver des relations similaires dans le cas des verres alumino-borosilicatés. En particulier, la figure 10.10 montre l'évolution du nombre d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des trois sites b_I , b_{II} et b_{III} lorsque la dose totale intégrée par les échantillons bs 23 et bs 24 augmente.

Toutefois, contrairement au cas des ions Ti^{3+} formés sous irradiation dans les verres silicatés, nous n'avons pas pu mettre ici en évidence de relation claire entre les différentes quantités d'ions Ti^{3+} dans les différents sites.

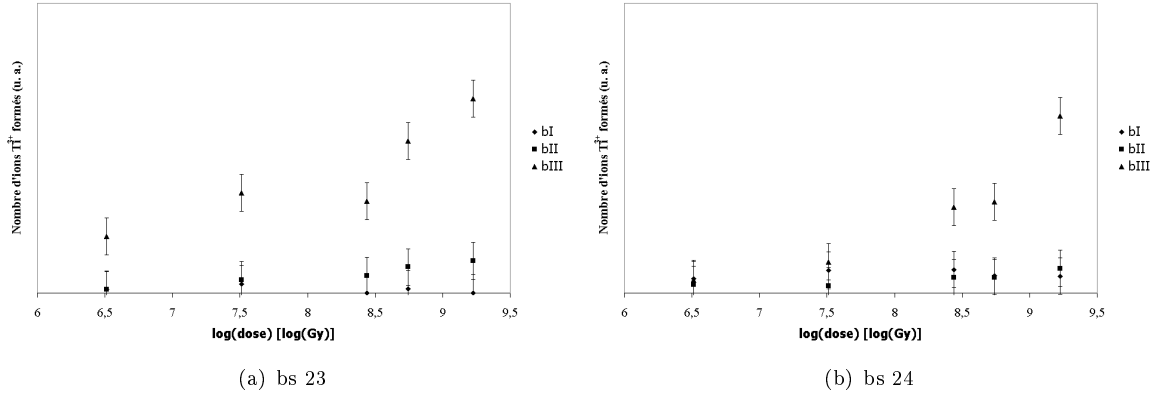


FIGURE 10.10 – Évolution du nombre relatifs d'ions Ti^{3+} formés dans les sites b_I , b_{II} et b_{III} en fonction de la dose intégrée par l'échantillon pour les échantillons bs 23 et bs 24. Les échelles des graphiques sont identiques.

10.4 Évolution des largeurs s_1 et s_2 en fonction de la dose

Nous ne traiterons pas ici le cas des largeurs s_3 car elles sont nulles par définition. Nous ne traiterons pas non plus le cas du site b_I (i.e. s_I) car celui-ci ne présente pas de largeurs anisotropes.

10.4.1 Site b_{II}

Nous observons en premier lieu sur la figure 10.11 que les largeurs s_1 et s_2 sont toutes deux du même ordre de grandeur. La largeur s_1 évolue peu lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon est comprise entre $3,24 \times 10^6$ et $5,53 \times 10^8$ Gy. Lorsque la dose devient supérieure à $5,53 \times 10^8$ Gy, la dispersion des valeurs augmente et on observe une augmentation de la largeur s_1 pour le spectre de l'échantillon bs 2 alors que la largeur s_1 du spectre de bs 24 diminue. En revanche, quelle que soit la dose intégrée, la largeur s_2 reste quasiment constante pour l'ensemble des échantillons. Tout au plus pouvons nous noter que la largeur anisotrope s_2 du spectre de l'échantillon bs 24 est supérieure aux largeurs des spectres des autres échantillons. Nous concluons donc globalement que la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{II} augmente peu lorsque la dose intégrée augmente.

10.4.2 Site b_{III}

La figure 10.12 montre l'évolution des largeurs anisotropes s_1 et s_2 du site b_{III} lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente.

Nous voyons tout d'abord que les largeurs s_1 et s_2 du site b_{III} sont comparables, de l'ordre de 0,1 à $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente, la largeur s_1 augmente alors que la

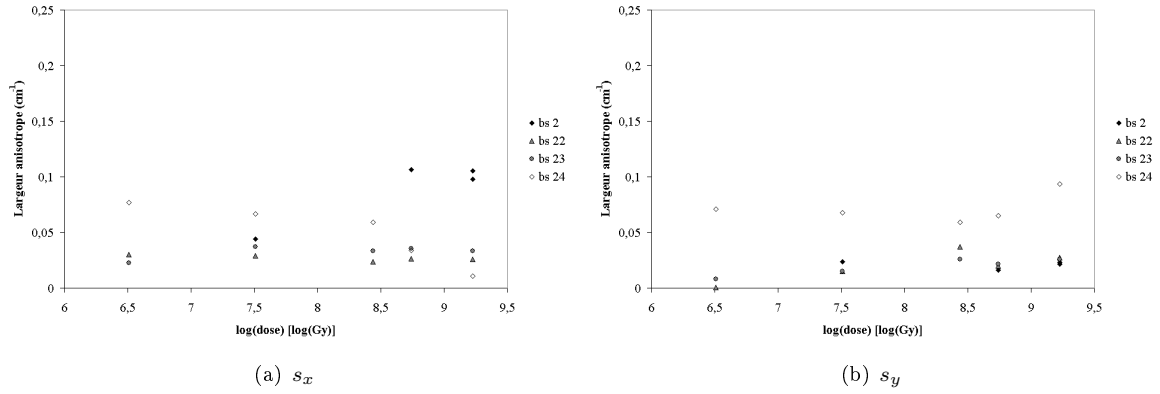


FIGURE 10.11 – Évolution, en fonction de la dose intégrée par les échantillons, des largeurs s_1 et s_2 du site b_{II} dans les verres aluminoborosilicatés irradiés β .

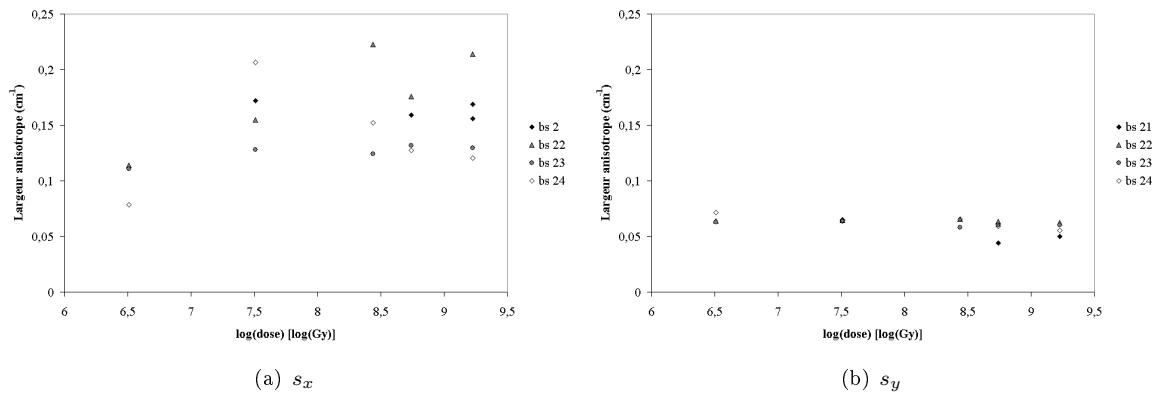


FIGURE 10.12 – Évolution, en fonction de la dose intégrée par les échantillons, des largeurs s_1 et s_2 du site b_{III} dans les verres aluminoborosilicatés irradiés β .

largeur s_2 reste quasiment constante. La dispersion des valeurs de la largeur s_1 est en outre beaucoup plus importante que la dispersion des valeurs de la largeur s_2 . Nous concluons donc que la variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{III} augmente lorsque la dose totale intégrée par l'échantillon augmente. La différence de comportement entre les largeurs s_1 et s_2 du site b_{III} traduit l'existence d'une direction privilégiée de variabilité dans l'environnement des ions Ti^{3+} du site b_{III} .

Si nous comparons l'évolution des largeurs anisotropes des sites b_{II} et b_{III} nous remarquons un comportement différent. Les largeurs anisotropes plus importantes du site b_{III} traduisent l'existence d'une distribution plus importante de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{III} que b_{II} . Par conséquent, nous pouvons penser que ces différentes variations autour de l'environnement moyen b_{III} rendent plus ou moins difficile la réduction des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} . A faible dose, on réduira donc en premier lieu les ions Ti^{4+} présents dans le site b_{III} le plus facile à réduire. Puis, lorsque la dose augmentera, on réduira progressivement les ions Ti^{4+} présents dans les environnements b_{III} de plus en plus éloigné de l'environnement permettant la réduction la plus facile. On aura ainsi une augmentation de la largeur anisotrope. Au contraire, la valeur plus faible des largeurs anisotropes du site b_{II} traduisent une plus faible dispersion de l'environnement des ions présents dans le site b_{II} . Sous irradiation, tous les ions du site b_{II} ont alors la même efficacité de réduction et les largeurs anisotropes s_1 et s_2 n'augmentent pas lorsque la dose intégrée augmente.

10.5 Calcul des niveaux d'énergie associés aux valeurs de g

Nous reprenons ici la méthode et le formalisme développés lors de l'étude des verres silicatés et en appliquant alors simplement les relations développées au paragraphe §5.5, nous obtenons pour les sites b_{II} et b_{III} les valeurs présentées dans les tableaux 10.13.

	δ_1	δ_2
g_x	2742	2742
g_y	3697	3697
g_z	9249	-

(a) b_{II} - δ_1 et δ_2

g_1	g_z	g_y
g_2		
g_x	11696	31862
g_y	18480	-

(b) b_{II} - δ_3

	δ_1	δ_2	δ_3
g_x	19462	4865	4865
g_y	11589	2897	2897
g_z	7984	1996	1996

(c) b_{III}

FIGURE 10.13 – Différences exprimées en cm^{-1} entre les niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} .

Résumé

Dans ce chapitre, nous avons étudié par simulation de spectre RPE les trois sites des ions Ti^{3+} formés sous irradiation β dans les verres alumino-borosilicatés. Grâce au programme ZFSFIT, nous avons pu déterminer les paramètres RPE de ces sites et suivre leur évolution en fonction de la dose ou de la composition chimique de l'échantillon. Nous avons obtenu les résultats suivants :

- Les sites s_I et b_I ne forment qu'un seul et même site. Les paramètres de leurs spectres RPE sont donc identiques.
- Le spectre RPE du site b_{II} est défini par $g_1 = 1,969$, $g_2 = 1,919$ et $g_3 = 1,890$; $s_0 = 74$ Gauss; $s_1 = 0,04402 \text{ cm}^{-1}$ et $s_2 = 0,02353 \text{ cm}^{-1}$.
- Le spectre RPE du site b_{III} est défini par $g_1 = 1,939$, $g_2 = 1,896$ et $g_3 = 1,848$; $s_0 = 160$ Gauss; $s_1 = 0,17180 \text{ cm}^{-1}$ et $s_2 = 0,06505$.
- Une combinaison linéaire des spectres b_I , b_{II} et b_{III} permet de reproduire la majorité des spectres RPE expérimentaux. Les définitions de ces trois sites sont donc pertinentes.
- Lorsque le dopage en titane des verres alumino-borosilicatés augmente, la proportion d'ions Ti^{3+} formés dans chacun des sites augmente.
- Lorsque la dose totale intégrée par les échantillons de verre alumino-borosilicaté dopé titane augmente, la proportion totale d'ions Ti^{3+} formés augmente. Plus précisément, lorsque la dose intégrée par l'échantillon augmente, le nombre d'ions Ti^{3+} dans les sites b_{II} et b_{III} augmente alors que le nombre d'ions dans le site b_I reste quasiment constant.
- L'évolution des largeurs anisotropes en fonction de la dose intégrée par l'échantillon montrent une plus grande variabilité de l'environnement des ions Ti^{3+} dans le site b_{III} que dans le site b_{II} .
- Il est possible de déterminer par le calcul à partir des valeurs de g l'écart entre les niveaux d'énergie des ions Ti^{3+} dans les différents sites. Les valeurs sont données dans les tableaux 10.13.

Bibliographie

- [1] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [2] V. Laguta, M. Glinchuk, I. Bykov, and Y. Maksimenko. Impurity centers in PbTiO_3 single crystals : An electron-spin-resonance analysis. *Physical Review B*, 54 :12353–12360, 1996.
- [3] S. Arafa. Titanium centers induced in borate glasses by irradiation. *Journal of The American Ceramic Society*, 55(3) :137–141, 1971.
- [4] S. Arafa and A. Bishay. ESR and optical absorption spectra of irradiated borate glasses containing titanium. *Physics and Chemistry of Glasses*, 11 :75–82, 1970.
- [5] G. Naga Raju, Y. Gandhi, R. N. Srinivasa, and N. Veeraiah. Study on the influence of TiO_2 on the insulating strength of $\text{ZnO-ZnF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses by means of dielectric properties. *Solid State Communications*, 139 :64–69, 2006.

Chapitre 11

Étude par photoluminescence

Nous allons ici étudier par photoluminescence les propriétés optiques des verres aluminoborosilicatés dopés titane et irradiés aux β . Nous présenterons leur réponse sous trois longueurs d'ondes excitatrices : 266, 355 et 532 nm.

11.1 Excitation à 266 nm

La figure 11.1 présente les spectres d'émission de l'échantillon bs 2 non irradié et irradié aux β à $3,23 \times 10^7$ Gy. En gris nous avons également ajouté le spectre d'émission de l'échantillon de verre silicaté ds 8 non irradié.

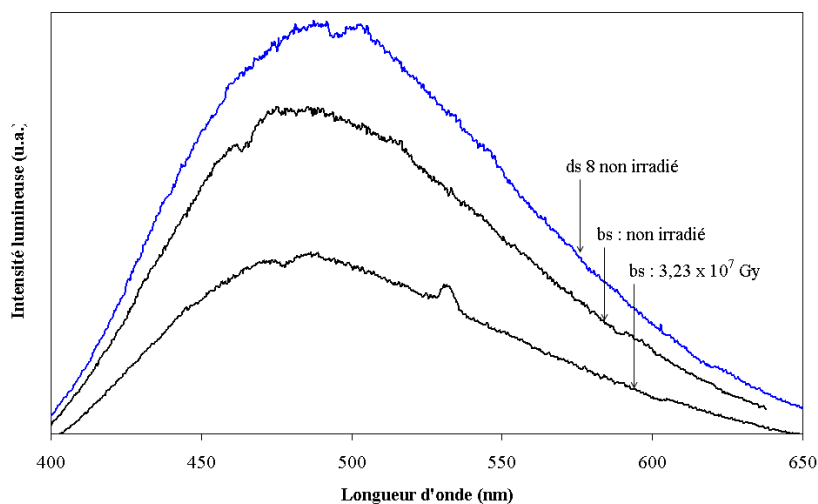


FIGURE 11.1 – *Noir* : Spectres d'émission de bs 2 non irradié et irradié aux β *Gris* : Spectre d'émission de ds 8 non irradié ($p = 1$ ms, $d = 250$ ns).

Ces spectres présentent une large bande d'émission centrée vers 490 nm et de largeur à mi-hauteur d'environ 135 nm. Cette bande est présente aussi bien sur le spectre des échantillons non irradiés qu'irradiés et se superpose à la bande d'émission observée dans le verre silicaté ds 8 non irradié. Nous l'attribuons donc aux ions Ti^{4+} . Le léger décalage que nous observons entre les différentes bandes est trop faible pour être significatif et peut donc être attribué à l'erreur expérimentale.

La figure 11.2 présente les spectres d'émission des échantillons de verre alumino-borosilicaté bs 2 et bs 24 non irradiés. Nous voyons sur la figure un léger décalage du spectre de bs 24 vers les plus hautes longueurs d'onde.

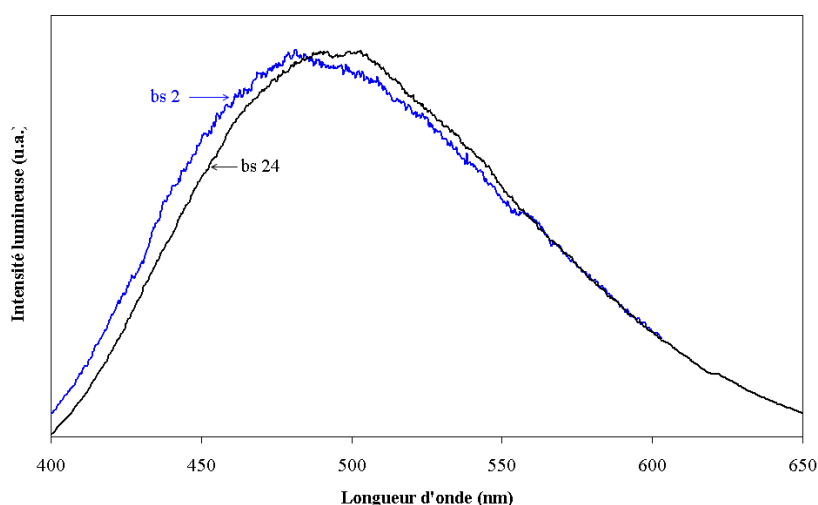


FIGURE 11.2 – Spectres d'émission sous excitation à 266 nm des verres alumino-borosilicatés bs 2 et bs 24 non irradiés ($p = 1$ ms, $d = 250$ ns).

Ce décalage est vraisemblablement dû à une proportion différente d'ions Ti^{4+} dans les différents sites existant dans les deux verres. Ne disposant pas de pôles pur (i.e. d'échantillons contenant majoritairement ou très majoritairement des Ti^{4+} dans un seul environnement), il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de la position des bandes d'émission de Ti^{4+} .

11.2 Excitation à 355 nm

La figure 11.3 montre les spectres d'émission de l'échantillon bs 24 irradié à $5,52 \times 10^8$ Gy. Nous avons ici enregistré quatre spectres successifs afin de mettre en évidence la diminution sous faisceau de la bande à 590 nm.

Nous retrouvons donc sur ces spectres les bandes et le comportement que nous avons observé lors de

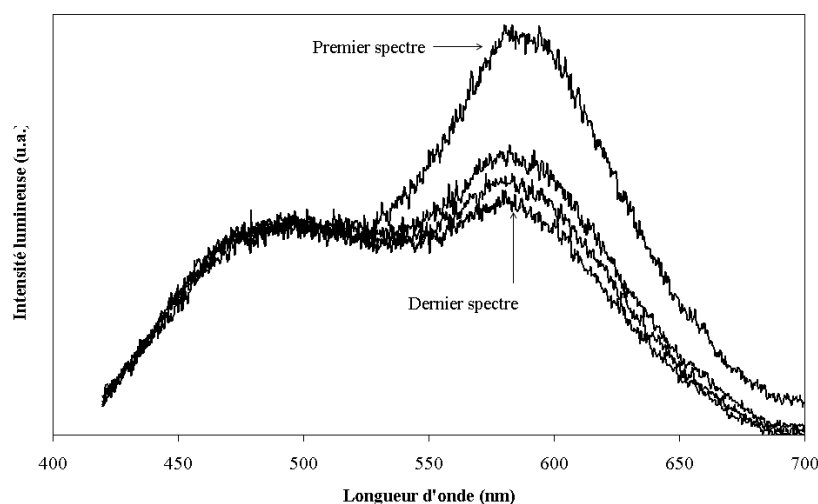


FIGURE 11.3 – Évolution sous excitation à 355 nm du spectre d'émission de l'échantillon de verre aluminoborosilicaté bs 24 irradié à $5,52 \times 10^8$ Gy ($p = 1$ ms, $d = 250$ ns). Les différents spectres ont été enregistrés successivement.

l'étude des verres silicatés. Nous voyons d'une part la large bande à 500 nm qui ne peut être attribuée à des espèces engendrées par l'irradiation (cf. §6.2) et d'autre part la bande à 590 nm attribuée aux ions Ti^{3+} et qui diminue sous faisceau. A cause de cette diminution, nous n'avons pas pu mesurer le temps de vie de cette bande d'émission. Il est en revanche très intéressant de remarquer que bien les bandes d'émission sont identiques dans les spectres des verres silicatés et des verres aluminoborosilicatés.

11.3 Excitation à 532 nm

La figure 11.4 présente les spectres d'émission sous une excitation à 532 nm des échantillons bs 23 et bs 24 irradiés aux β à différentes doses. Sur les spectres de bs 23 nous avons également ajouté en gris le spectre d'émission d'un échantillon de verre non dopé en titane (bs 1) et irradié aux β à $3,08 \times 10^8$ Gy.

Nous observons sur ces spectres la présence d'une bande d'émission centrée vers 590 nm et de largeur à mi hauteur égale à 75 nm. Cette bande n'apparaît que dans les échantillons irradiés et dopés en titane. Suite au raisonnement que nous avons mené dans le cas des verres silicatés, nous constatons que cette bande peut résulter soit des ions Ti^{3+} soit d'un défaut produit par l'irradiation à proximité d'un ion Ti^{4+} . De plus, cette bande n'a pas été observée sur les spectres d'émission des autres échantillons de verre aluminoborosilicaté. A l'image de nos observations dans le cas des verres silicatés, nous concluons donc qu'elle n'apparaît que lorsque le rapport $\frac{NBO}{T}$ de l'échantillon est supérieur à 1. Enfin, nous voyons que cette bande apparaît seulement lorsque l'échantillon est irradié à une dose supérieure à $3,2 \times 10^7$ Gy.

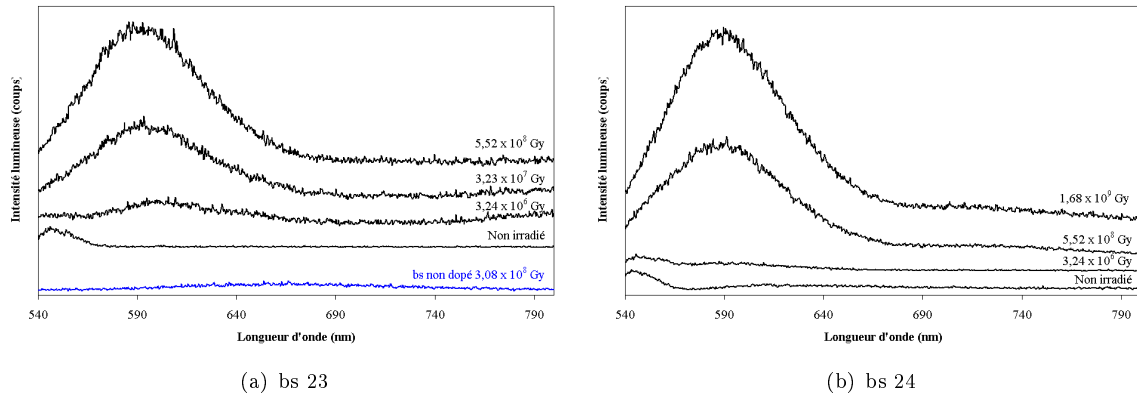


FIGURE 11.4 – Spectres d’émission sous excitation à 532 nm des échantillons bs 23 et bs 24 irradiés aux β à différentes doses ($d = 250$ ns ; $p = 1$ ms).

Nous retrouvons donc ici les résultats obtenus au chapitre 6 lors de l’étude des verres silicatés.

La figure 11.5 présente le déclin de fluorescence de cette bande à 590 nm dans le cas de l’échantillon bs 24 irradié à $1,68 \times 10^9$ Gy.

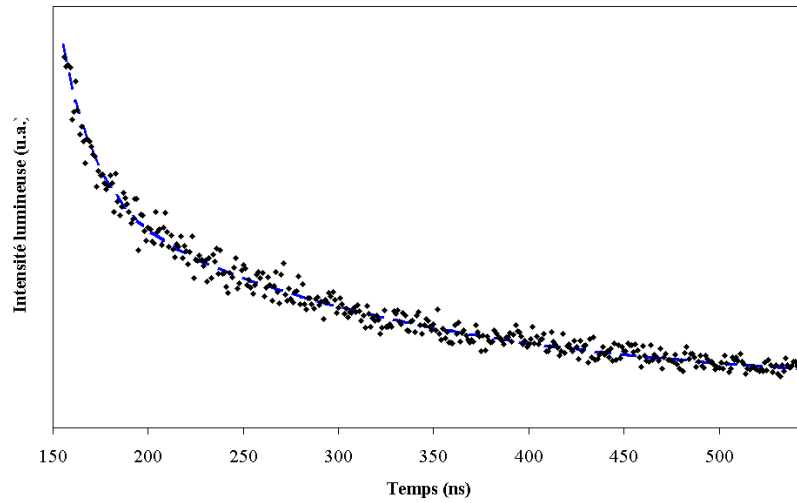


FIGURE 11.5 – Déclin de fluorescence à température ambiante de la bande à 590 nm.

Nous avons sans succès essayé de reproduire cette courbe avec une simple exponentielle décroissante. L’utilisation de deux exponentielles en revanche permet d’obtenir la courbe en pointillés représentée sur la figure 11.5 et deux durées de vie telles que $\tau_1 = 17$ ns et $\tau_2 = 168$ ns. Même si cette double exponentielle permet effectivement de correctement reproduire les points expérimentaux, nous devons souligner que ces temps sont très faibles. Nous avons également appliqué la méthode intégrale de Reisfeld *et al.* [1] et nous obtenons alors $\tau_{590} = 298$ ns. Le temps de vie est encore une fois très court et il est de plus inférieur

à la valeur que nous avons obtenue lors de notre étude des verres silicatés. Étant donné que les durées de vie obtenues dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés sont du même ordre de grandeur, nous pouvons donc conclure qu'il existe dans ces deux classes de verre un mécanisme similaire conduisant à l'émission à 590 nm.

Résumé

Nous avons dans ce chapitre rapidement étudié par photoluminescence l'émission des verres aluminoborosilicatés dopés titane et irradiés. Globalement, nous retrouvons les mêmes comportements qu'observés dans le cas des verres silicatés. En particulier :

- Sous une excitation à 266 nm nous observons une large bande centrée à 490 nm que nous attribuons aux ions Ti^{4+} .
- Sous une excitation à 355 nm, nous observons deux bandes à 500 et 590 nm. L'intensité de cette dernière diminue sous faisceau laser lors de la mesure.
- Sous une excitation à 532 nm, nous observons sur les spectres des échantillons dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ est supérieur à 1, une bande d'émission centrée à 590 nm et attribuée soit aux ions Ti^{3+} soit à un défaut formé près des ions Ti^{4+} . Le temps de vie ajusté avec une double exponentielle donne deux composantes respectivement de 17 ns et 168 ns. La mesure par la méthode de Reisfeld donne quant à elle un temps de 298 ns.

Bibliographie

- [1] R. Reisfeld and A. Kisilev. Transparent glass - ceramics doped by chromium(III). *Journal of Non Crystalline Solids*, 91 :333–350, 1987.

Chapitre 12

Discussion

12.1 Harmonisation des paramètres

Nous avons vu lors de notre étude par RPE que la nature des sites des ions Ti^{3+} formés dans les verres silicatés dépendait du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$. Dans le cas des verres alumino-borosilicatés, cela dépend non pas du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ mais du rapport $\frac{NBO}{T}$. Or, nous avons également vu que les verres silicatés et alumino-borosilicatés présentaient tous deux trois sites différents des ions Ti^{3+} et que l'un de ces sites est commun aux verres silicatés et alumino-borosilicatés. Étant donné que ces différents sites sont proches aussi bien en termes de paramètres RPE (et donc de distorsions d'environnements) que de propriétés (proportions, stabilité au cours du temps, probable coordinence associée), il serait intéressant de regrouper l'ensemble de nos résultats sur une même figure.

Pour cela, nous proposons de redéfinir le rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ dans le cas des verres alumino-borosilicatés. Nous avons vu que le titane était en compétition avec les autres espèces du verre alumino-borosilicaté pour la consommation des alcalins présents dans le verre. En nous appuyant sur la définition du rapport $\frac{NBO}{T}$, nous proposons de redéfinir le facteur $\frac{[Na]}{[Ti]}$ dans le cas des verres alumino-borosilicatés par :

$$\left(\frac{Na}{Ti}\right)^* = \frac{2[Na_2O] - 2[Al_2O_3] - N'_4 * [B_2O_3]}{[TiO_2]}$$

où les quantités entre crochets sont des quantités de matière et N'_4 est le rapport du nombre d'ions bore en coordinence IV sur la quantité de bore B_2O_3 . Ce rapport est celui défini par L. Du et F. Stebbins [1] à partir des travaux de W. Dell et P. Bray [2]. Nous pouvons utiliser cette même définition dans le cas des verres silicatés en prenant nulles les quantités d'aluminium et de bore. Dans ce cas, on retrouve la définition du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ que nous avons utilisée jusqu'à présent. Dans le cas des verres silicatés, nous

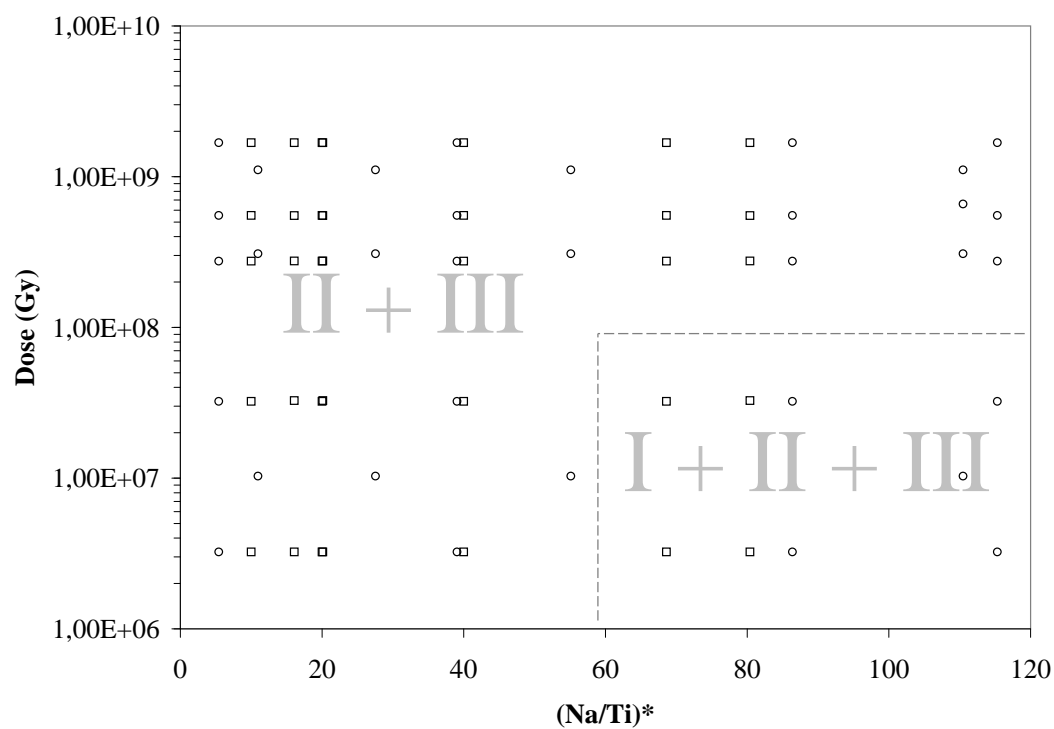
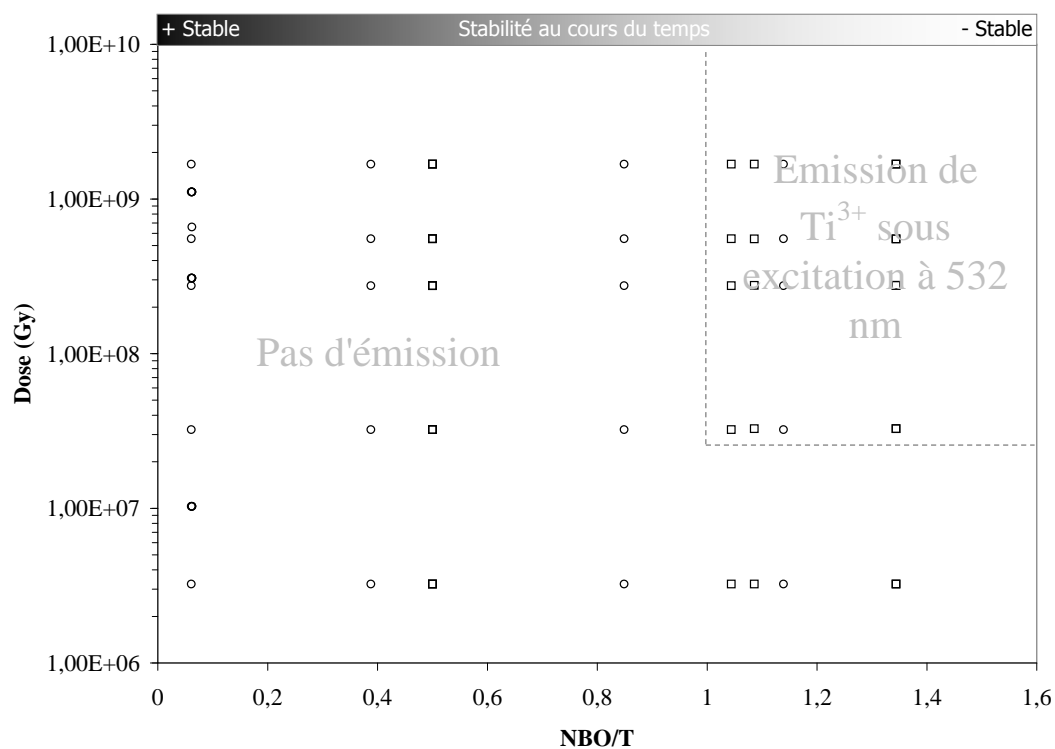
confondrons donc $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$. En revanche, en utilisant cette définition, nous obtenons pour les verres alumino-borosilicatés les valeurs données dans le tableau 12.1 :

Echantillon	$\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$
bs 2	5,43
bs 3	10,97
bs 4	27,54
bs 5	55,11
bs 6	110,47
bs 22	39,06
bs 23	86,39
bs 24	115,32

TABLEAU 12.1 – Valeurs du rapport $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$ pour les verres alumino-borosilicatés.

Notre étude par RPE des verres silicatés a alors montré que les sites s_{II} et s_{III} étaient présents pour toutes les valeurs de $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$. Le site s_I lui n'est observé que lorsque le rapport $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$ est supérieur ou égal à 68. Par analogie avec les verres silicatés, nous devrions donc observer les sites b_{II} et b_{III} dans l'ensemble des échantillons mais le site b_I seulement dans les échantillons dont le $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$ est supérieur ou égal à 68. Globalement, l'ensemble des échantillons répondent à ces deux critères à l'exception de bs 6. Dans ce cas en effet, le rapport $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$ vaut 110 mais nous avons pu reproduire son spectre RPE en utilisant seulement les spectres élémentaires des sites b_{II} et b_{III} . Pour expliquer ce désaccord, remarquons tout d'abord que la quantité de titane dans bs 6 est très faible. Or, dans la littérature, plusieurs auteurs ont montré que les environnements des ions Ti^{4+} dépendaient de la concentration en titane [3, 4]. On peut donc supposer qu'une si faible quantité de titane entraîne l'existence d'autres environnements que ceux observés pour des concentrations supérieures. Ensuite, nous avons essayé de reproduire les spectres RPE expérimentaux de bs 6 en utilisant trois sites b_I , b_{II} et b_{III} . Cela permet d'améliorer légèrement l'accord entre les spectres RPE expérimentaux et simulés. On peut donc penser que conformément à notre modèle, les échantillons bs 6 contiennent des ions Ti^{3+} dans le site b_I mais que, en raison du faible dopage en titane, leur quantité est trop faible pour être correctement observée sur les spectres RPE.

En utilisant ces nouvelles valeurs du rapport $\left(\frac{[Na]}{[Ti]}\right)^*$ et le fait que pour les plus fortes doses nous observons une diminution de la proportion d'ions Ti^{3+} dans le site s_I , nous construisons alors la figure 12.1(a) qui compare les domaines d'existence et les propriétés des sites de type I, II (s_{II} et b_{II}) et III (s_{III} et b_{III}) dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés.

(a) Domaine des sites de Ti^{3+} 

(b) Domaine d'émission et de stabilité

FIGURE 12.1 – Synthèse des résultats obtenus pour les ions Ti^{3+} dans les verres silicatés et aluminoborosilicatés. Les carrés correspondent aux verres silicatés et les cercles aux verres aluminoborosilicatés.

12.2 Influence du bore et de l'aluminium

Nous avons vu dans notre étude par RPE qu'il existait trois sites RPE des ions Ti^{3+} dans les verres silicatés et trois sites dans les verres alumino-borosilicatés. Nous avons par ailleurs vu d'une part que l'un de ces sites était commun aux deux classes de verres et que d'autre part, les autres sites présentaient des paramètres RPE semblables. Le fait que nous observions le même site (s_I ou b_I) dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés nous indique que le bore et l'aluminium n'ont pas d'influence sur ce site. Nous concluons donc que les ions Ti^{3+} dans ce site ont pour second voisins soit des atomes de titane soit des atomes de silicium.

En revanche, nous avons vu par simulation de spectre RPE qu'il existait des différences de valeurs de g et surtout de largeur entre les sites s_{II} et b_{II} d'une part et s_{III} et b_{III} d'autre part. Premièrement, nous observons que les valeurs des différences $g_x - g_y$; $g_x - g_z$ et $g_y - g_z$ sont plus grandes lorsqu'on les calcule pour le site s_{II} que lorsqu'on les calcule pour le site b_{II} . Plus précisément, lorsqu'on passe du site s_{II} au site b_{II} , on observe une diminution d'environ 20 % de la valeur de ces différences. Cela signifie donc que la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} du site s_{II} est supérieure à la distorsion de l'environnement des ions Ti^{3+} du site b_{II} . De même, lorsqu'on passe du site s_{III} au site b_{III} , la diminution est d'environ 50 % et nous pouvons donc faire la même conclusion que dans le cas des sites s_{II} et b_{II} . Deuxièmement, lorsqu'on passe du site s_{II} (resp. s_{III}) au site b_{II} (resp. b_{III}) nous observons une augmentation de toutes les largeurs anisotropes. Cela signifie donc que la distribution de l'environnement des ions Ti^{3+} du site s_{II} (resp. s_{III}) est inférieure à la distribution de l'environnement des ions Ti^{3+} du site b_{II} (resp. b_{III}). Seule la largeur isotrope présente un comportement différent puisqu'elle diminue lorsqu'on passe de s_{II} à b_{II} mais elle augmente lorsqu'on passe de s_{III} à b_{III} . Toutefois, il faut souligner que cette augmentation est très faible, de l'ordre de $1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire d'environ 8 Gauss. Au contraire, les diminutions de largeur isotropes ou anisotropes sont au minimum de $2,35 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, c'est-à-dire d'environ 50 Gauss. Plutôt que de considérer que cette largeur isotrope augmente, nous pouvons plutôt penser qu'elle reste constante.

Puisque nous observons une modification des paramètres RPE des sites de type II et III lorsqu'on passe des verres silicatés aux verres alumino-borosilicatés, nous concluons tout d'abord qu'au contraire du site de type I, les ions Ti^{3+} des sites de type II et III sont situés à proximité des atomes de bore ou d'aluminium. Ensuite, puisque la distorsion de l'environnement des sites s_{II} et s_{III} est plus importante que la distorsion de l'environnement des sites b_{II} et b_{III} , nous concluons que l'environnement des ions Ti^{3+} formés dans les verres alumino-borosilicatés est plus contraint que l'environnement des ions Ti^{3+} des verres silicatés.

L'augmentation de la distribution des environnements lorsqu'on passe des verres silicatés aux verres alumino-borosilicatés traduit quant à elle la possibilité pour les ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés d'avoir pour second voisin des atomes de nature différente (silicium, titane, bore, aluminium). Dans le cas des verres silicatés, la nature du second voisin des ions de Ti^{3+} est beaucoup plus limitée (silicium ou titane) et la distribution des environnements autour de l'environnement moyen est plus faible.

Enfin, rappelons que les ions Ti^{3+} des sites s_{II} (resp. b_{II}) ou s_{III} (resp. b_{III}) pouvaient être associés à des ions Ti^{3+} en coordination V ou VI. Nous pouvons donc penser que le comportement des largeurs isotropes et anisotropes des sites des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés est lié à son caractère de formateur de réseau : lorsqu'il s'insère dans le verre, l'ion titane va prendre part au réseau vitreux et participer à des structures complexes impliquant des atomes de bore ou d'aluminium (anneaux ou groupements). La présence de ces seconds voisins variés va donc induire l'augmentation de la distribution d'environnement. En revanche, l'existence d'une structure comportant plusieurs atomes de nature différente telle qu'un anneau par exemple contraindra l'environnement du titane et impliquera donc une diminution des largeurs isotropes. Nos résultats de spectroscopie Raman accréditent cette interprétation. En effet, nous avons observé une diminution de la taille moyenne des anneaux de formateur lorsque le dopage en titane augmentait.

Rappelons pour terminer que la présence du bore et/ou de l'aluminium entraîne également une diminution des durées de vie associées aux bandes d'émission observées sous une excitation à 532 nm. Nous avons vu que cette bande pouvait éventuellement être associée à un défaut d'irradiation situé à proximité d'un ion Ti^{4+} . Puisque l'environnement du titane dans les verres alumino-borosilicatés est plus contraint que dans les verres silicatés alors nous pouvons supposer que cette diminution du temps de vie résulte d'une distance d'interaction plus faible entre le titane et ce défaut.

Bibliographie

- [1] L. Du and J. Stebbins. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses : A high resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{17}O NMR study. *Journal of Non Crystalline Solids*, 351 :3508–3520, 2005.
- [2] W.J. Dell and P.J. Bray. ^{11}B NMR studies and structural modeling of Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 glasses of high soda content. *Journal of Non Crystalline Solids*, 58 :1–16, 1983.
- [3] F. Farges, G. E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : II. Glasses at ambient temperature and pressure. *Geochimica Et*

Cosmochimica Acta, 60(16) :3039–3053, 1996.

- [4] F. Farges, G. Brown, and J. Rehr. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts : I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compound. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60 :3023–3038, 1996.

Chapitre 13

Conclusions

Nous avons au cours de ce travail étudié l'environnement et les propriétés d'émission des ions Ti^{3+} formés sous irradiation ionisante dans deux classes de verres d'oxyde : les verres silicatés et aluminoborosilicatés. Nous avons en particulier analysé l'influence de la dose et de la composition chimique des échantillons sur l'environnement et la concentration des ions Ti^{3+} produits sous irradiation. Pour cela, nous avons couplé plusieurs méthodes expérimentales de portée différente : la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), particulièrement adaptée à l'ion Ti^{3+} , la simulation de spectre RPE, la spectroscopie Raman et la photoluminescence.

Dans la littérature, de nombreux travaux ont observé dans des verres des ions titane dans un unique environnement. L'un de nos principaux résultats a alors été de montrer l'existence de trois sites différents des ions Ti^{3+} dans les verres silicatés et de deux autres sites dans les verres aluminoborosilicatés. Nous avons montré que l'existence de ces sites dépendait de la valeur du rapport $\frac{[Na]}{[Ti]}$ que nous avons redéfini dans le cas des verres aluminoborosilicatés pour prendre en compte la présence du bore et de l'aluminium. Nous avons observé que les sites de type I était identique dans les verres silicatés et aluminoborosilicatés. En étudiant la proportion d'ions Ti^{3+} dans chacun de ces sites ainsi que l'évolution des caractéristiques de ces sites en fonction de la dose intégrée par l'échantillon, nous avons mis en évidence l'évolution de la distribution de l'environnement des ions Ti^{3+} en fonction de la dose intégrée. Enfin, nous avons proposé d'associer chacun de ces sites à des coordinences différentes des ions Ti^{3+} : $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ pour le site commun aux verres silicatés et aluminoborosilicatés et $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ sous forme de pyramide à base carrée ou de bi-pyramide trigonale pour les autres sites. Nous avons également montré que ces différents sites possédaient différentes stabilités au cours du temps ou lors d'une série de recuits isochrones. Enfin, nous avons observé que plus le rapport $\frac{NBO}{T}$ d'un verre silicaté était élevé, plus l'efficacité de réduction sous

irradiation β était supérieure à l'efficacité de réduction sous irradiation γ .

L'autre résultat important que nous avons obtenu a été de montrer que nous pouvions induire dans nos échantillons sous une excitation à 532 nm une émission vers 590 nm pouvant être attribuée soit aux ions Ti^{3+} soit à des défauts produits à proximité des ions Ti^{4+} . Nous avons montré que cette émission n'existait que dans les échantillons dopés titane dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ était supérieur à 1 et la dose intégrée supérieure à 1×10^7 Gy. Pour expliquer la dépendance de l'émission au facteur $\frac{NBO}{T}$ nous avons tout d'abord souligné le rôle des liaisons pendantes associées aux oxygènes non pontants. Ensuite, nous avons évoqué la possible existence de processus non radiatifs de transfert d'énergie.

Au final, nous concluons donc que les irradiations ionisantes permettent effectivement de former dans les verres d'oxyde des ions Ti^{3+} pouvant engendrer une émission lumineuse. De plus, il est possible de contrôler l'environnement des ions Ti^{3+} formés en jouant sur la composition chimique et/ou la dose intégrée par l'échantillon. Les rapports $\frac{[Na]}{[Ti]}$ et $\frac{NBO}{T}$ sont des paramètres simples pour prédire les différents sites des ions Ti^{3+} .

Nous avons donc répondu à une partie des questions posées au début de cette étude mais pour poursuivre notre étude, plusieurs perspectives s'offrent à nous. En premier lieu, il serait intéressant de déterminer plus précisément la distorsion des différents sites des ions Ti^{3+} en comparant par exemple le spectre RPE d'ions Ti^{3+} dans des environnements connus avec le spectre RPE des ions Ti^{3+} dans nos verres. C'est un travail que nous avons commencé dans le cadre d'une collaboration avec le Japon et qui sera présenté dans le prochain chapitre. En second lieu, il est important de poursuivre l'étude des propriétés d'émission. De nombreuses questions restent en effet en suspens : quel est le mécanisme d'émission ? Les propriétés d'émission dépendent-elles du dopage en titane ? Existe-t-il un mécanisme de quenching de la luminescence ? Ces questions pourront être abordées notamment en utilisant des échantillons synthétisés suivant une composition que nous proposerons au paragraphe §13.1.

Perspectives

Les travaux que nous avons effectués sur les verres silicatés et alumino-borosilicatés dopés au titane ouvrent plusieurs perspectives aussi bien en terme de méthodes que d'applications et de résultats. Parmi celle-ci, nous allons ici tout d'abord proposer de nouvelles synthèses pour continuer notre étude puis nous parlerons des travaux que nous avons réalisés sur des cristaux dopés titane en coopération avec l'Institut pour la Recherche Multidisciplinaire sur les Matériaux Avancés (Institute for Multidisciplinary Research on Advanced Materials, IMRAM) basé dans le nord du Japon.

13.1 Propositions de synthèses

L'un des objectifs de notre travail était de déterminer s'il était possible de former par irradiation ionisante des ions Ti^{3+} dans des verres pouvant engendrer une émission lumineuse. Nous avons vu au cours de notre étude que cela était effectivement possible et il serait maintenant intéressant de déterminer la meilleure composition ainsi que les meilleures conditions d'irradiation afin d'optimiser ces propriétés d'émission. Nous pourrions ainsi synthétiser de nouveaux échantillons pour poursuivre notre étude et en particulier notre étude des propriétés optiques.

Le choix de cette composition dépendra évidemment de l'objectif de l'étude mais dans le cas présent nous proposons de choisir une composition telle que :

1. L'émission existe et soit la plus intense possible.
2. L'échantillon soit le plus stable possible dans le temps.
3. L'échantillon soit simple à synthétiser.

Pour répondre au premier point, nous avons vu que le rapport $\frac{NBO}{T}$ et la dose intégrée par l'échantillon devaient respectivement être supérieurs à 1 et à 1×10^7 Gy. Au contraire, si nous souhaitons un échantillon stable dans le temps, nous avons intérêt à privilégier les échantillons ayant le rapport $\frac{NBO}{T}$ le plus faible possible. Sachant que les deux classes de verre étudiées présentent des sites de Ti^{3+} , des comportements

au cours du temps et des propriétés d'émission similaires, nous devons privilégier les verres silicatés si nous souhaitons la composition la plus simple possible. En se basant sur ces considérations, nous proposons donc de choisir une composition proche de celle de ds 12 ou ds 13, rappelées dans le tableau 13.1.

Nom	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂
ds 12	61,3	35,2	3,5
ds 13	54,8	40,2	5

TABLEAU 13.1 – Composition proposées pour la poursuite de l'étude des propriétés d'émission des ions Ti³⁺ formés sous irradiation ionisante dans les verres d'oxyde.

Nous savons que ces échantillons possèdent des propriétés d'émission ; ils font partie des échantillons stables dans le temps et présentent en plus l'avantage d'avoir été étudiés dans la littérature. En revanche, si l'on souhaite des échantillons pour une application pratique, il serait plus intéressant de choisir des échantillons de verre alumino-borosilicatés en raison de la meilleure résistance aux chocs thermiques induite par la présence du bore.

13.2 Synthèse de cristaux dopés titane

13.2.1 Objectifs de la synthèse des cristaux

Dans les chapitres précédents nous avons largement étudié par spectroscopie RPE l'insertion des ions Ti³⁺ dans les verres silicatés et alumino-borosilicatés. Grâce à la simulation de spectre RPE nous avons montré l'existence de différents sites des ions Ti³⁺ et nous avons précisé leurs paramètres RPE (valeurs de g , largeurs isotropes et anisotropes). A partir de ces résultats nous avons essayé de relier chacun des sites que nous avons observé à une coordinence et un environnement des ions Ti³⁺. Globalement, notre approche était donc basée sur nos résultats mais aussi sur les résultats publiés dans la littérature. Afin de compléter cette étude nous avons initié une autre approche complémentaire basée sur la synthèse de cristaux dopés titane.

Cette approche complémentaire consiste à synthétiser des cristaux contenant des ions Ti³⁺ dans plusieurs environnements connus. En comparant les spectres RPE des ions Ti³⁺ présents dans ces environnements connus et les spectres RPE des ions Ti³⁺ dans les verres, nous espérons établir une relation entre les paramètres de g et les distorsions de l'environnement des ions Ti³⁺ dans les verres. Cette méthode a déjà été utilisée dans la littérature, par exemple dans les travaux de H. Böhm et G. Bayer lors de l'étude par RPE des verres silicatés dopés titane [1].

13.2.2 Méthode de synthèse

La synthèse d'un cristal se déroule en trois étapes : tout d'abord choix de la composition et mélange des poudres, puis décarbonatation et enfin, synthèse proprement dite.

13.2.2.1 Mélange des poudres et décarbonatation

A l'image du processus de synthèse des verres, nous avons procédé à une phase de décarbonatation du mélange des poudres destinées à la synthèse. Cette décarbonatation avait pour objectif de retirer toute trace de carbone de la poudre. Elle est réalisée dans un four à air pendant 8h à une température inférieure de 100 °C à la température de fusion théorique du mélange de poudres.

13.2.2.2 Synthèse par méthode « μ -pulling down »

La méthode de synthèse cristalline μ -pulling down (*méthode de la micro goutte pendante*) développée à l'IMRAM en partie par le Pr. A. Yoshikawa est une méthode rapide pour synthétiser des cristaux de qualité [2–4]. Globalement, cette méthode de synthèse peut être vue comme une méthode de Czochralski inversée. Pour l'illustrer, la figure 13.1 présente schématiquement le montage de μ -pulling down. Il y a tout d'abord un creuset en platine et/ou iridium contenant un mélange de poudre du cristal à synthétiser. Ce creuset comporte à son extrémité basse une ouverture par laquelle peut s'écouler le mélange de poudres lorsqu'il est à l'état liquide. L'ensemble est entourée d'une céramique de protection, elle même entourée d'une spirale dans laquelle circule une onde électromagnétique haute fréquence. Cette onde induit un échauffement du creuset qui lui-même engendre la fusion du mélange de poudres.

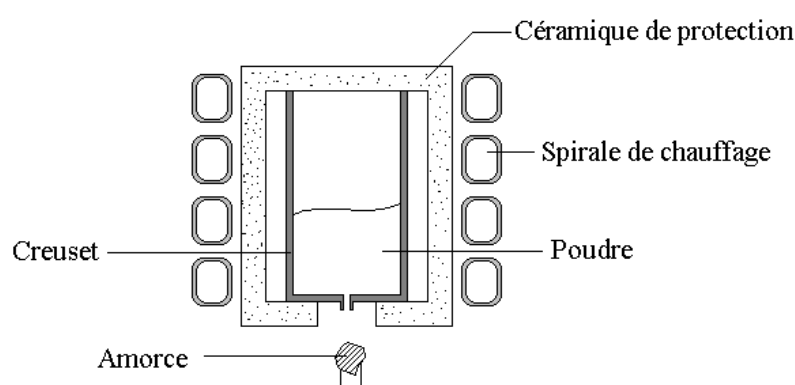


FIGURE 13.1 – Montage de μ -pulling down.

Lorsque tout le mélange est liquide et commence à s'écouler par l'ouverture pratiquée à la base du creuset, on approche une *amorce* constituée dans l'idéal par un morceau du cristal à synthétiser. La

première goutte de liquide sortant du creuset adhère alors à l'amorce et se solidifie instantanément. En déplaçant progressivement l'amorce vers le bas, on « tire » de plus en plus de liquide qui se solidifie peu à peu et formant ainsi un cristal. La forme du cristal est en partie déterminée par la forme de l'orifice à la base du creuset.

Dans cette méthode trois paramètres sont primordiaux pour obtenir un cristal de qualité. Le premier paramètre est déterminé par le diagramme de phase du cristal à synthétiser. Pour que l'on puisse obtenir un cristal homogène ne présentant pas de phases différentes, il faut que l'on puisse passer sans séparation de phase de l'état liquide à l'état solide. Sur le diagramme de phase cela se traduit par l'existence d'une droite verticale entre le liquide et le solide. A titre d'exemple, considérons la figure 13.2 qui présente le diagramme de phase du mélange Al_2O_3 - BaO .

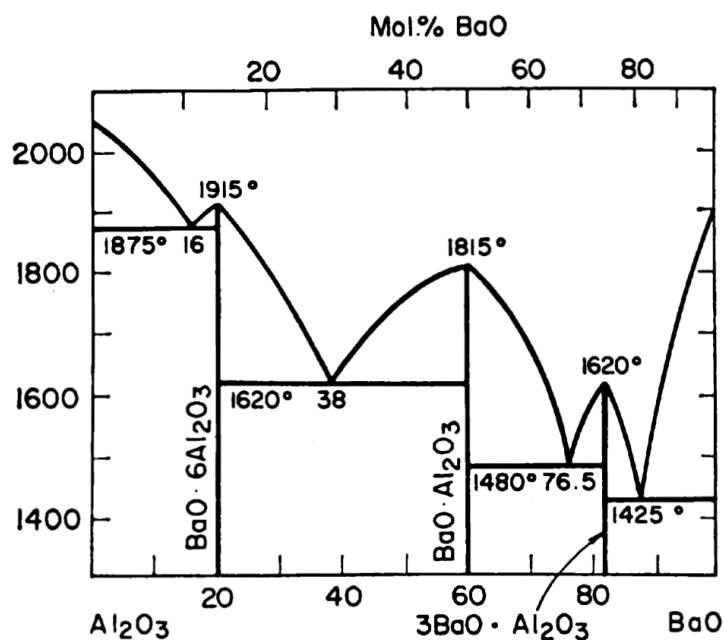


FIGURE 13.2 – Diagramme de phase du mélange Al_2O_3 - BaO .

Nous voyons que sur ce diagramme seulement trois compositions correspondant respectivement aux mélanges $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; BaAl_2O_4 et $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ présentent des droites verticales correspondant à des températures maximales de 1915 °C, 1815 °C et 1620 °C. Seules ces trois compositions peuvent donc être synthétisées par μ -pulling down. Toute autre composition, en passant de l'état liquide à l'état solide induirait une séparation de phases et donc la création d'un cristal inhomogène.

Le second paramètre important pour la réussite de la synthèse est bien entendu la température de synthèse. Cette température est contrôlée par la puissance de l'onde électro-magnétique envoyée dans la

spirale. Pour chaque appareillage de synthèse, cette puissance est exprimée en % de la puissance maximale atteignable. Au cours de nos travaux, nous avons toujours utilisé le même appareil et nous exprimerons donc dans la suite la température de travail en donnant la puissance en %. Faire la conversion entre ces % et la température en °C est une opération simple mais qui nécessiterait un étalonnage précis de la machine utilisée. Par ailleurs, pour obtenir une synthèse de qualité, il faut que le mélange de poudre soit totalement liquide sans pour autant entrer en ébullition.

Enfin, le troisième paramètre est la vitesse de synthèse. Si l'amorce descend trop rapidement, on risque de rompre le lien entre le cristal solide et le liquide et donc d'arrêter le processus de croissance. Si l'amorce descend trop lentement au contraire, le liquide risque de mouiller de plus en plus le creuset. Dans ce cas, la base du cristal s'élargit et on risque d'obtenir un cristal très court mais avec une base très évasée.

Chaque composition chimique différente conduit à des paramètres de synthèse différents. Dans la suite de notre exposé, nous détaillerons donc le cas échéant les paramètres de synthèse que nous avons déterminés pour chaque composition chimique choisie.

13.3 Choix et synthèse des cristaux

Pour notre première série d'échantillons, nous avons choisi de synthétiser des cristaux contenant des ions Ti^{4+} en coordinence VI (ions $^{VI}\text{Ti}^{4+}$). Plus précisément, nous avons choisi de synthétiser des spinelles du type $\text{Ti}:\text{XAl}_2\text{O}_4$ en faisant varier l'atome X. En effet, dans une spinelle de formule $\text{Ti}:\text{XAl}_2\text{O}_4$, les ions Ti^{4+} se substituent aux ions Al dans des sites de coordinence VI dont les seconds voisins sont des ions X. En faisant varier l'ion X et donc le rayon ionique du second voisin, nous pouvons donc jouer sur l'environnement des ions Ti^{4+} .

Au cours de nos expériences, nous avons essayé de réaliser trois cristaux différents tels que $\text{X} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Fe}$. Nous avons réussi à synthétiser $\text{Ti}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ et $\text{Ti}:\text{BaAl}_2\text{O}_4$ et les conditions de synthèse correspondantes sont récapitulées dans le tableau 13.2. En revanche, malgré nos essais, nous n'avons pas pu déterminer les conditions de synthèse permettant d'obtenir $\text{Ti}:\text{FeAl}_2\text{O}_4$.

Spinnelle	vitesse	puissance
$\text{Ti}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$	0,03	48
$\text{Ti}:\text{FeAl}_2\text{O}_4$	0,1	56

TABLEAU 13.2 – Paramètres de synthèse par μ -pulling down des cristaux contenant du titane. La vitesse est exprimée en mm/min.

La photo figure 13.3 présente les trois échantillons obtenus grâce aux conditions détaillées dans le

tableau 13.2.

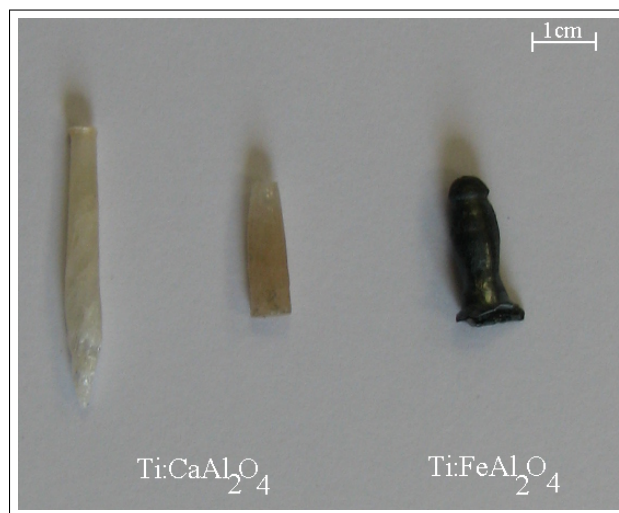


FIGURE 13.3 – Photo des différents cristaux synthétisés par μ -pulling down.

Le premier échantillon de $\text{Ti}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (à gauche sur la figure) comporte en certains endroits une séparation de phase. Cela est peut être dû à une erreur lors de la pesée des différentes poudres entrant dans la composition. Le second échantillon de $\text{Ti}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ (au centre) présente lui une unique phase mais comporte de nombreuses fissures (ou cracks) à sa surface. Cela résulte sans doute de contraintes induites dans le cristal lors de la synthèse. Le cristal de $\text{Ti}:\text{FeAl}_2\text{O}_4$ présente lui une unique phase et peu de fissures à sa surface. L'ensemble de ces cristaux font quelques centimètres de longueur pour un diamètre d'environ 0,3 cm et ont été obtenus en près de 4 ou 5h.

Les premiers essais que nous avons effectués avec la méthode de μ -pulling down sont donc concluants puisque nous avons pu synthétiser nos premiers cristaux contenant des ions Ti^{4+} dans un environnement connu. La qualité des échantillons obtenus pourrait par ailleurs être largement améliorée. Enfin, l'étude par RPE des ions Ti^{3+} contenus dans une autre spinelle ($\text{Ti}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$) synthétisée avant cette étude a déjà donné lieu à une publication donnée en annexe A.

13.4 Suite des synthèses

Suite aux résultats de nous avons obtenus, plusieurs étapes se dessinent. Premièrement nous pourrions synthétiser d'autres spinelles $\text{Ti}:\text{XAl}_2\text{O}_4$ contenant des ions Ti^{4+} telles que par exemple les spinelles $\text{Ti}:\text{BaAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ti}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $\text{Ti}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$... L'objectif serait à terme de disposer d'une série cohérente dans laquelle le rayon ionique du second voisin de l'ion Ti^{4+} varie progressivement. Nous pourrions

également synthétiser d'autres cristaux contenant des ions Ti^{4+} dans d'autres environnements comme par exemple Na_4TiO_4 (contenant des ions $^{[IV]}\text{Ti}^{4+}$) ou $\text{Rb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (contenant des ions $^{[V]}\text{Ti}^{4+}$).

Deuxièmement, à l'issue de la synthèse de ces différents cristaux, une étape de recuit sous atmosphère réductrice ou d'irradiation aux β ou aux γ sera indispensable pour réduire les ions Ti^{4+} en ions Ti^{3+} .

Enfin, la dernière étape consistera à enregistrer les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans ces différents cristaux et de les comparer avec les spectres RPE des ions Ti^{3+} dans les différents sites observés dans nos échantillons de verre.

Bibliographie


- [1] H. Bohm and G. Bayer. ESR spectra of sodium titanium silicate glasses and of titanium containing oxide compounds. *Journal of Non Crystalline Solids*, 31 :2125–2137, 1970.
- [2] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, A. Fukuda, G. Boulon, K. Kato, and E. Hanamura. Crystal growth and optical absorption of pure and Ti, Mn-doped MgAl_2O_4 spinel. *Journal of Crystal Growth*, 287 :313–317, 2006.
- [3] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, G. Panczer, K. Kato, and E. Hanamura. Ti-doped MgAl_2O_4 spinel single crystals grown by the micro-pulling-down method for laser application : Growth and strong visible blue emission. *Journal of Material Research*, 21(9) :2337–2344, 2006.
- [4] A. Jouini, A. Yoshikawa, A. Brenier, T. Fukuda, and G. Boulon. Optical properties of transition metal ion-doped MgAl_2O_4 spinel for laser applications. *Physica Status Solidi C*, 4(3) :1380–1383, 2007.

Troisième partie

Annexes

Annexe A

Publications, prix et posters



The 4th Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology

is pleased to award the prize for the

161 Award

(Tohoku University, Sendai, Japan; 21-24 May 2008)

To Pierre Lombard

Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), Ecole Polytechnique

for the presentation

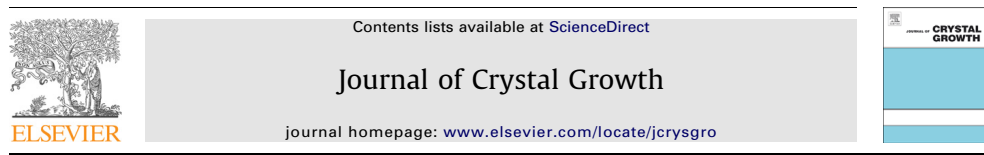
“Spectroscopic studies of Ti^{3+} ions speciation inside MgAl_2O_4 spinels”

福田 承生

Tsuguo Fukuda
Chair of 161 Award

中嶋 一雄

Kazuo Nakajima
President of No. 161 committee of the
Japan Society for the Promotion of Science



Spectroscopic studies of Ti^{3+} ions speciation inside MgAl_2O_4 spinels

P. Lombard ^{a,*}, B. Boizot ^a, N. Ollier ^a, A. Jouini ^b, A. Yoshikawa ^c

^a Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

^b BerlinSolar GmbH, Magnusstrasse 11, 12489 Berlin, Germany

^c IMRAM, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

ARTICLE INFO

Available online 30 September 2008

PACS:

76.30.-v

76.30.Fc

61.66.Fn

Keywords:

A1. Characterization

A1. Crystal structures

A2. Growth from melt

B1. Titanium compounds

ABSTRACT

An electron paramagnetic resonance (EPR) investigation on Ti-doped MgAl_2O_4 spinels has been made in order to study the Ti^{3+} sites. The study we present here concerns the angular dependencies of the Ti^{3+} EPR lines and the variations of the EPR spectra due to a modification of the TiO_2 content or of the chemical composition from MgAl_2O_4 to MgAl_4O_7 and $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$. In all the studied samples except one, we observe the presence of both Mn^{2+} and Ti^{3+} ions. No correlation was observed between Ti^{3+} amount and TiO_2 content; the titanium ions are located in three different sites: the octahedral B site of the spinel structure; the tetrahedral A site and a last site which remains unclear. On the contrary, the major part of the Mn^{2+} ions is assumed to be in the tetrahedral A site of the spinel structure and a minor part in the octahedral B site. Our work demonstrates the overall interest of EPR spectroscopy in the study of the paramagnetic optically active ions inside optical materials.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Among the crystalline compounds, the spinel oxides present a large range of interesting electrical, magnetic and optical properties. The magnesium–aluminum spinel MgAl_2O_4 in particular has been comprehensively studied and previous works point out a high melting point (2135 °C [1]), a high hardness (7.5–8 Mohs [2]), and interesting thermal and optical properties [3]. MgAl_2O_4 can crystallize in the “normal” or “inverse” spinel structure. This structure may be described as a cubic closest-packed array of oxygen atoms, with one-eighth of the tetrahedral sites and one-half of the octahedral sites filled. The space group is $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (O_h) and the lattice parameter a equals to 8.08435 Å [4]. In the case of a “normal” spinel structure, Mg^{2+} ions are located in tetrahedral sites and the Al^{3+} ions are in octahedral sites. Moreover, this compound can be easily doped by transition metal ions such as Ti, Mn [5], Cr [6], Fe [3] or V [7]. In the particular case of Ti-doped MgAl_2O_4 spinel, a strong visible blue emission around 455–490 nm under excitation at 280 nm was observed and attributed to a charge transfer between the Ti^{4+} and Ti^{3+} ions which replaced some of the Al^{3+} ions in octahedral sites [8,9]. This large Stokes shift ($\approx 40,000 \text{ cm}^{-1}$ from 280 to $\approx 500 \text{ nm}$) was understood as the consequence of a large lattice distortion around the titanium ion [8]. Nevertheless, the precise distortions of the environment of the Ti^{3+} ion and the presence of trivalent titanium remain to be explained. Thus, the aim of this work is to determine

the nature and the site of the different paramagnetic ions present in Ti-doped MgAl_2O_4 spinel and to study the distortions of the Ti^{3+} ion environment. For that purpose, we used electron paramagnetic resonance (EPR)—a very sensitive tool for the analysis of paramagnetic species in crystals and glasses.

2. Experimental procedure

Samples were prepared by Jouini et al. [5] using the modified μ -pulling down method (μ -PD) which has been detailed elsewhere [5,8]. Synthesis was conducted in a reducing Ar atmosphere to avoid all oxidation of the special Iridium crucible of the experimental setup and the different samples were Ti-doped at 0.1, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 and 1 mol%. The samples are cylindrical with the c -axis parallel to the direction of the sample. After synthesis, X-band EPR spectra have been recorded at 5 K using an OXFORD He cryostat on a EMX Brüker EPR spectrometer. The microwave power used for the experiments is 0.01 mW in order to avoid saturation of Ti^{3+} EPR lines. This power was determined in relation with the saturation properties of Ti^{3+} EPR lines at 5 K. Angular dependencies of the different Ti-doped MgAl_2O_4 samples EPR spectra were recorded by rotating the samples from a reference EPR spectrum (0°) corresponding to a magnetic field B_0 parallel to the c -axis to a B_0 in the (a, b) plane (90° sample). The different EPR spectra presented in this report have been normalized to the receiver gain and to the sample weight in order to obtain quantitative comparison of the EPR lines intensities between the different samples. Moreover, it is worth reminding that EPR

spectroscopy allows the absorbance spectra (i.e. the experimental spectrum integrated once) of all EPR lines corresponding to one paramagnetic ion in a specific site to coincide directly with the number of spins of this paramagnetic ion inside the sample [10].

3. Results

3.1. Influence of TiO_2 content

Fig. 1 presents the reference (c -axis parallel to B_0) X-band EPR spectrum of 0.1 TiO_2 – MgAl_2O_4 sample recorded at 5 K with a power of 0.01 mW and a frequency of 9.490 GHz. We observe a set of six strong and 10 weak lines correlated to the Mn^{2+} ions (electronic spin $S = \frac{5}{2}$, nuclear spin $I = \frac{5}{2}$) diluted inside the spinel structure. This spectrum is very similar to the spectrum obtained by Tomita et al. [11] into crystal manganese-doped spinel $\text{Mn:MgAl}_2\text{O}_4$. By calculating the spin Hamiltonian of the Mn^{2+} ion into MgAl_2O_4 powders, Shaffer et al. [12] predicted the presence of six sharp main lines corresponding to the hyperfine components of the $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = 0$ allowed transitions and 10 sharp $\Delta M_S = \pm 1$, $\Delta M_I = \pm 1$ forbidden transitions. So as a result, the different lines observed in Fig. 1 may be correlated either to a small zero field splitting (ZFS) due to high symmetry around Mn^{2+} ions or to three different Mn^{2+} environments inside the MgAl_2O_4 spinel structure. As Tomita et al. have observed before, we do not find any angular dependency of the EPR lines attributed to Mn^{2+} ions (cf. Fig. 4). Tomita et al. concluded to the existence of Mn^{2+} ions into two different spinel sites, a tetragonal one and an octahedral one. In our case, further EPR studies and simulation on Mn-doped MgAl_2O_4 spinels are required to discriminate between these two hypotheses.

Fig. 2 presents the EPR spectra recorded with the c -axis parallel to the applied magnetic field B_0 of different spinels samples (MgAl_2O_4 , MgAl_4O_7 , $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$) doped with different amounts of titanium from 0.1 to 1 mol%. We observe the presence of Mn^{2+} ion EPR lines in all studied samples. Moreover, there is no correlation between the increase of the TiO_2 content introduced inside the crystals and the Mn^{2+} EPR lines intensity. This result could be correlated to two different points. First, Mn^{2+} is mainly an impurity of the MgO powders used for the synthesis. Second, the TiO_2 doping content plays a role upon the redox couple between Mn^{2+} and Mn^{3+} ions inside the spinel crystal. But Mn^{3+} ions are diamagnetic and cannot be studied by EPR spectroscopy; however, optical measurements could be used to analyze Mn^{3+} ions inside these samples.

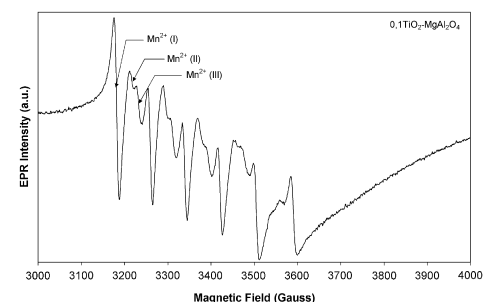


Fig. 1. EPR spectrum of the 0.1 TiO_2 – MgAl_2O_4 sample recorded with c -axis parallel to the direction of the applied magnetic field B_0 ($T = 5 \text{ K}$, $\nu = 9.490 \text{ GHz}$, $p = 0.01 \text{ mW}$).

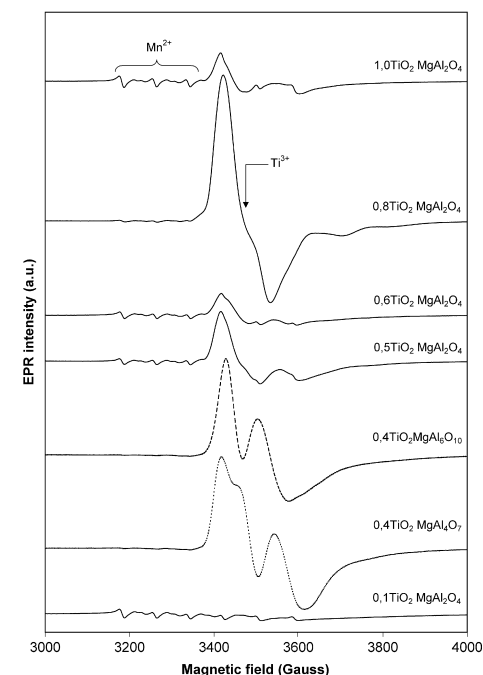


Fig. 2. EPR spectra of different spinel samples doped with different amounts of titanium from 0.1 to 1.0 mol% recorded with c -axis parallel to the direction of the applied magnetic field B_0 ($T = 5 \text{ K}$, $\nu = 9.490 \text{ GHz}$, $p = 0.01 \text{ mW}$).

In addition to Mn^{2+} impurity EPR lines, for all samples except the 0.1 TiO_2 – MgAl_2O_4 sample, we observe in Fig. 2 different EPR lines attributed to Ti^{3+} ions diluted inside these samples. The spin Hamiltonian of Ti^{3+} ion ($S = \frac{1}{2}$) is only described by a Zeeman effect without influence of crystalline field observed for paramagnetic species with electronic spin strictly higher than $\frac{1}{2}$ like Mn^{2+} ions [13]. This result means that each line observed on the spectrum can be directly attributed to a different Ti^{3+} environment inside the spinel structure. We will go further later in this study on the different environment around Ti^{3+} ions as a function of Ti content and the nature of the spinel. However, Fig. 2 clearly shows that there is no correlation between the Ti^{3+} content and the amount of TiO_2 inserted inside the spinel matrix. Moreover, we observe that the higher Ti^{3+} content in these samples are always associated with the lower Mn^{2+} impurity content in the EPR spectra. This result could show the influence of the different ion redox couples in a reducing atmosphere synthesis.

3.2. Calculated EPR powder spectra from monocrystal experiments

These experiments make it difficult to directly compare EPR spectra because the shape of the Ti^{3+} EPR lines (position and intensity) depends on the orientation of the samples relatively to the applied magnetic field. The cylindrical shape in the (a, b) plane of the different samples limits therefore the direct comparison of the EPR spectra on one orientation. A convenient way to compare

* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 33 45 02; fax: +33 1 69 33 46 54.
E-mail address: pierre.lombard@polytechnique.edu (P. Lombard).

the nature of different Ti^{3+} sites is to average the different EPR spectra recorded at different orientations. The resulting spectrum is equivalent to an EPR powder spectrum. In Fig. 3, we present the

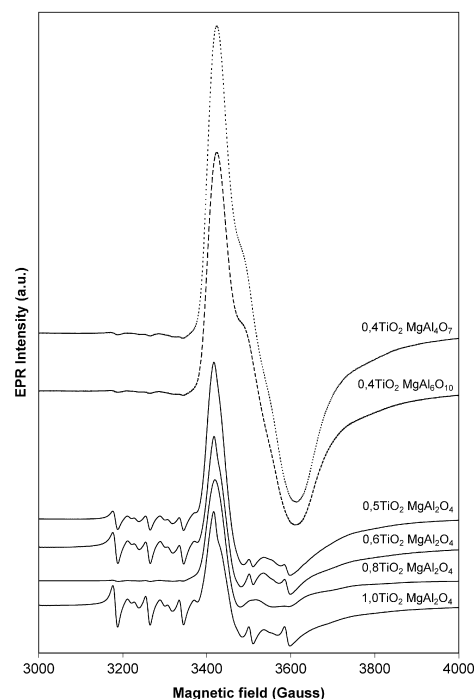


Fig. 3. Calculated and normalized EPR powder spectra for different spinel samples doped with different amount of titanium from 0.1 to 1.0 mol% ($T = 5 \text{ K}$, $\nu = 9.490 \text{ GHz}$, $p = 0.01 \text{ mW}$).

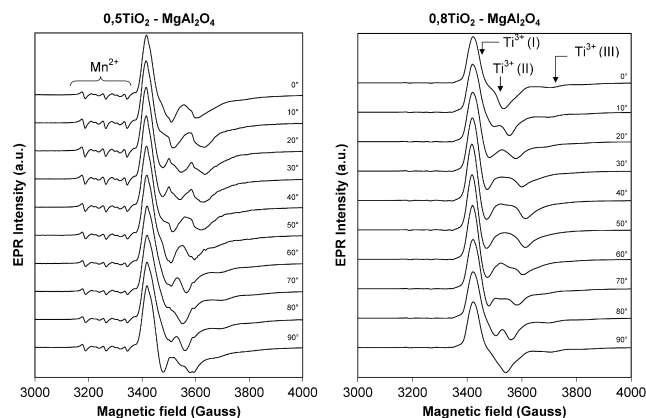


Fig. 4. EPR spectra angular dependencies of the $0.5\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ and $0.8\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ samples ($T = 5 \text{ K}$, $\nu = 9.490 \text{ GHz}$, $p = 0.01 \text{ mW}$).

resulting calculated and normalized powder EPR spectra of different Ti-doped spinel samples.

In this figure, two different types of EPR powder spectra of Ti^{3+} can be observed. The first Ti^{3+} powder EPR spectrum corresponds to the Ti-doped MgAl_2O_4 samples. As a function of TiO_2 doping content, the Ti^{3+} spectra seems to be equivalent even if the EPR spectra are the sum of two components related to Ti^{3+} and Mn^{2+} ions. On the contrary, calculated EPR powder spectra of $0.4\text{TiO}_2\text{-MgAl}_6\text{O}_{10}$ and $0.4\text{TiO}_2\text{-MgAl}_4\text{O}_7$ are similar and clearly different from $\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ samples. This result shows the presence of different Ti^{3+} sites and can be correlated either to the appearance of a new site or to a modification of the Ti^{3+} site speciation when the chemical composition is modified from MgAl_2O_4 to MgAl_4O_7 and $\text{MgAl}_6\text{O}_{10}$.

3.3. Angular dependencies of Ti^{3+} and Mn^{2+} EPR lines

Fig. 4 shows the EPR spectra of the $0.5\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ and $0.8\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ samples recorded under the same conditions as before but at different orientations (from 0° to 90°) of the sample's c-axis in regard to the magnetic field B_0 . First, we observe that the EPR lines of the Mn^{2+} ions show no angular dependencies. But as mentioned earlier, we observe on the spectra of $0.5\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ the presence of a combination of EPR lines corresponding to both Mn^{2+} and Ti^{3+} ions. Due to this combination, it is difficult to follow the angular dependencies of the different Ti^{3+} EPR lines. By contrast, the most Ti-doped samples present the lowest Mn^{2+} impurities content (cf. Section 3.1). Thus, it is easier to follow the evolution of the Ti^{3+} EPR lines during the rotation of the sample on the spectra of $0.8\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$. We observe here at least three different Ti^{3+} sites inside the spinel structure.

3.4. EPR spectra of the $0.6\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ sample annealed at high temperature

The influence of annealing at 1400°C in air for 30 h is shown for the $0.6\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ sample in Fig. 5. With this heat treatment, we observe by EPR spectroscopy a complete disappearance of the EPR lines attributed to Ti^{3+} lines. By contrast we only observe a slight decrease of the Mn^{2+} EPR lines. This confirms

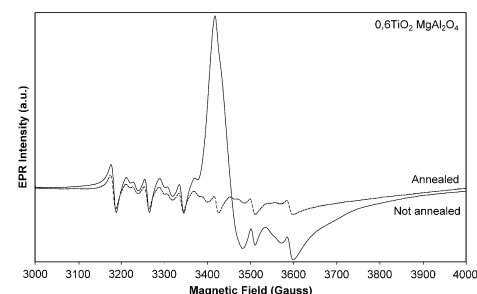


Fig. 5. Calculated and normalized EPR powder spectra of $0.6\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ spinel sample before and after heat treatment in air at 1400°C during 30 h ($T = 5 \text{ K}$, $\nu = 9.490 \text{ GHz}$, $p = 0.01 \text{ mW}$).

the results of Jouini et al. [8] who observe a complete disappearance of the bluish color of the same sample. They attribute this disappearance to (i) a redistribution of the cation sites in the spinel crystal and/or (ii) to the oxidation of the transition metal ions ($\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$) [8]. As will be discussed in the next section, we attribute part of the different Mn^{2+} EPR lines to a redistribution of Mn^{2+} ions in the different sites in the spinel structure. Since we do not observe any modification of the EPR lines attributed to the Mn^{2+} ions we conclude that the disappearance of the bluish color of the sample and the disappearance of the Ti^{3+} EPR line is due to the oxidation of the transition metal ions.

4. Discussion

4.1. Sites of Ti^{3+} ions

We observed by EPR spectroscopy in $0.8\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$ and $0.4\text{TiO}_2\text{-MgAl}_4\text{O}_7$ samples the presence of, at least, three different sites of Ti^{3+} into the spinel structure. However, previous studies by optical absorption [5], luminescence [6,8] or optically detected magnetic resonance (ODMR) [9] on Ti-doped MgAl_2O_4 samples attributed the observed optical properties to a trivalent titanium in a unique site which consists of a Ti^{3+} in the Al^{3+} octahedral site of the spinel structure (B site). To explain this apparent inconsistency between our EPR observations and the results of previous studies we will consider first the spinel structure and second the possible unusual position of some atoms in the crystal structure. First, as previously mentioned, only one-eighth of the tetrahedral and one-half of the octahedral sites in the spinel structure are occupied respectively by Mg^{2+} or Al^{3+} ions. When heated, some Al^{3+} and Mg^{2+} ions may change their sites, giving rise to a more random distribution of the cations. The fraction of Al^{3+} ions in the Mg^{2+} sublattice is usually denoted by i and it was demonstrated by nuclear magnetic resonance (NMR) and infrared absorption that i takes values from 0.1 to 0.6 in synthetic MgAl_2O_4 spinels [14]. Thus, we speculate that one of the Ti^{3+} sites observed by EPR spectroscopy is linked with a Ti^{3+} in the octahedral B site while another one is linked with an “inverted” Ti^{3+} in a tetrahedral A site of the spinel structure. Second, the spinel structure may contain a part of ions in insertion site which corresponds to unoccupied sites in a pure spinel structure. Due to the different neighbor's nature and position, the environment's distortions of these ions into insertion sites will be very different from the distortions of the spinels A or B sites. Thus, we speculate that the third EPR lines attributed to Ti^{3+} originate from trivalent titanium

ions in such insertion sites. In that case the important variations of the EPR spectra between $0.5\text{TiO}_2\text{-MgAl}_2\text{O}_4$, $0.4\text{TiO}_2\text{-MgAl}_4\text{O}_7$ and $0.4\text{TiO}_2\text{-MgAl}_6\text{O}_{10}$ samples results from O^{2-} or Mg^{2+} vacancies and will constitute another type of Ti^{3+} site. Sato et al. [9] have already attributed an emission band at 720 nm observed in Ti-doped MgAl_2O_4 spinel under excitation at 280 nm to Mg^{2+} vacancy. However, to confirm these hypotheses and to analyze the difference in the site population as a function of the spinel matrix, more detailed EPR experiments and simulations are required.

4.2. Sites of Mn^{2+} ions

In this work, the observed EPR signal due to Mn^{2+} ions may be attributed either to three different Mn^{2+} environments inside the MgAl_2O_4 spinel structure or to a ZFS due to high symmetry around Mn^{2+} ions. Considering absorption [5], luminescence [6,15] or EPR measurements [15], previous research has concluded to the presence of the Mn^{2+} ion in the A site of the spinel structure, i.e. in the tetrahedral site. However, as said before, Tomita et al. [11] pointed out that the spinel has two types of sites for a metal ion (the tetragonal A site and the octahedral B site). They assign a major part of the Mn^{2+} ions in the A site (tetrahedral) and a minor part in anti sites, i.e. in the B site (octahedral). As with titanium ions we assume that one of the EPR lines is linked to the Mn^{2+} ions in the A site and another one to the Mn^{2+} ions in the B site. However, we only observe a reduction of the intensity of the EPR signal when the number of oxygen and magnesium vacancies increase (Figs. 2 and 4). To this day, some general characteristics of Mn^{2+} site linked with the third observed EPR line remain unspecified.

4.3. Relation between the TiO_2 and Ti^{3+} concentrations

As mentioned in Section 3, we saw no correlation between the amount of TiO_2 inserted into the spinel matrix and the Ti^{3+} content observed by EPR spectroscopy. This inconsistency requires more studies to be fully understood. Electron micro probe analysis will determine the repartition and the concentration of trivalent titanium in the sample and EPR, in addition to a reference sample with a known spin concentration, will be useful to study the number of Ti^{3+} in each different sites.

5. Conclusion

Thanks to EPR spectroscopy, we observed the presence in Ti-doped MgAl_2O_4 spinels of different sites of trivalent titanium and manganese ions. To attribute these different lines to different environments, we considered some previous works based on luminescence, absorption and ODMR experiment and we also considered the variations of the EPR spectra when the chemistry of the sample is modified. For Ti^{3+} ions, we conclude that the major part of the ions is located in the octahedral B site of the spinel structure. A minor part of the Ti^{3+} ions are in tetrahedral sites and one of the sites is assumed to be correlated to some ions in insertion sites. Concerning the Mn^{2+} ions, we conclude that a major part of the ions are in the tetrahedral A site of the structure while a minor are in the octahedral B site. Nevertheless more EPR experiments and simulations are required to confirm these attributions. However, this work demonstrates the interest of the EPR measurement in the study of the environment of the active ions in optical materials.

Acknowledgements

We are indebted to Dr. A. Jouini and Dr. A. Yoshikawa who furnished us with the samples we have studied. We sincerely acknowledge Mr. T. Clément for critically reading this article.

References

- [1] Robert C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 1973, p. B-105.
- [2] Robert C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Cleveland, 1973, p. B-196.
- [3] G. Slack, Phys. Rev. A 134 (1964) A1268.
- [4] R.C. Peterson, G.A. Lager, R.L. Hitterman, Am. Miner. 76 (1991) 1455.
- [5] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, A. Fukuda, G. Boulon, K. Kato, E. Hanamura, J. Crystal Growth 287 (2006) 313.
- [6] K. Izumi, S. Miyazaki, S. Yoshida, T. Mizokawa, E. Hanamura, Phys. Rev. B 76 (2007) 075111.
- [7] Y. Fujimoto, H. Tanno, K. Izumi, S. Yoshida, S. Shiori, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, J. Lumin. 128 (2008) 282.
- [8] A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, G. Panczer, K. Kato, E. Hanamura, J. Mater. Res. 21 (2006) 2337.
- [9] T. Sato, M. Shirai, K. Tanaka, Y. Kawabe, E. Hanamura, J. Lumin. 114 (2005) 155.
- [10] L. Ursu, La Résonance Paramagnétique Électronique, Meridiane, Bucarest, 1968.
- [11] A. Tomita, T. Sato, K. Tanaka, Y. Kawabe, M. Shirai, K. Tanaka, E. Hanamura, J. Lumin. 109 (2004) 19.
- [12] J. Shaffer, H. Farach, C. Poole, Phys. Rev. B 13 (1976) 1869.
- [13] A. Abragam, B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [14] K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3279.
- [15] V. Singh, R. Chakradhar, J. Rao, J. Kim, J. Solid State Chem. 180 (2007) 2067.

Titanium reduction processes in oxide glasses under electronic irradiation

N. Ollier ^{a,*}, P. Lombard ^a, F. Farges ^b, B. Boizot ^a

^a Laboratoire des Solides Irradiés Ecole Polytechnique, CEADSM CNRS, 91128 Palaiseau, France

^b USM 201 'Minéralogie-Pétrologie', Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS UMR, 7160 Paris, France

Available online 19 November 2007

Abstract

Borosilicate and disilicate glasses doped with 0–2 mol% of TiO₂ have been irradiated with 2 MeV electrons. Reduction of Ti⁴⁺ is attested by the presence of an intense electronic paramagnetic resonance (EPR) signal around $g = 1.92$ corresponding to Ti³⁺, not observed in samples that were not irradiated. Moreover, two distinct sites of Ti³⁺ have been detected in each glass composition. Ti–K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) experiment and more precisely the pre-edge analysis of non-irradiated samples indicates the presence of four, five and six coordinated Ti(IV) in borosilicate glass compositions. In contrast, the average Ti(IV) coordination in DS composition is a mixture between fivefold and sixfold. In irradiated glasses, the Ti–K-edge energy (as well as the pre-edge position) shows a shift to smaller energies, which we suggest is caused by Ti³⁺. Comparison between EPR, Raman and XANES results in a coherent description of Ti⁴⁺ reduction process in the glass samples.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.80.Fe; 61.43.Fe

Keywords: Radiation effects; Borosilicates; Silicates; Radiation; Electron spin resonance; X-ray absorption

1. Introduction

Ionizing irradiation (UV, X or γ) is known to modify oxide glass structure [1] and to modify the valence of rare earths or transition elements [2–4]. Among them, Ti(IV) can be reduced to Ti(III) by electronic excitation. Ti(IV) has been studied in oxide glasses because of its effect on physical and chemical properties [5]. For instance, phosphate or borophosphate glasses doped with TiO₂ are important for non-linear optical properties [6]. Moreover, titanium speciation in silicate melts and glasses controls the thermodynamic properties of natural magmas [7]. On the other hand, Ti(III)-doped glasses are much lesser known, because Ti(III) requires very low oxygen fugacities to be formed (in nature, trivalent

titanium is mostly known on the Moon [8]). Electron irradiation provides an alternative way to form trivalent titanium in some solid oxides.

The aim of the present study is to determine the mechanisms of Ti⁴⁺ reduction by electron irradiation by using conjointly EPR, Raman scattering, and XANES spectroscopies.

2. Experimental part

2.1. Samples

The oxide glasses studied are borosilicate and disilicate compositions. These glasses were prepared by mixing appropriate amount of SiO₂, TiO₂, Na₂CO₃, H₃BO₃, Al₂O₃ powders and then grounding the mixture in ethanol. A 30 g batch of glass was obtained after a decarbonation dwell of 10 h at 750 °C, followed by a melting at 1500 °C in a Pt crucible. Borosilicate glasses (BS) were doped with

Table 1
Borosilicate (BS) and disilicate (DS) glasses composition in mol%

	BS				DS			
mol% SiO ₂	65.04	64.7	64.35	64.02	63.7	66	65.33	
mol% Na ₂ O	13.67	13.59	13.53	13.46	13.39	33	32.66	
mol% Al ₂ O ₃	4.14	4.11	4.09	4.07	4.05			
mol% B ₂ O ₃	17.22	17.12	17.04	16.95	16.86			
mol% TiO ₂	0	0.5	1	1.5	2	1	2	

0.5%, 1%, 1.5% and 2% TiO₂ (in mol%). Disilicate glasses (DS) were doped with 1% and 2% TiO₂ (in mol%). Therefore, in this study, 'DS2' refers to a Na disilicate glass doped with 2 mol% TiO₂. Glasses compositions are displayed in Table 1.

Electron irradiation was performed using the Van de Graaff accelerator (at the Laboratoire des Solides Irradiés, LSI) with 2 MeV electrons and sample temperature during irradiation was 30 °C. Doses ranging between 10⁶ and 10⁹ Gy were cumulated with a glass sample size (500 μ m of thickness) which ensures a homogeneous irradiation in the sample volume.

2.2. Methods

Ti–K-edge XANES experiments were performed at the LUCIA micro-beamline (SLS, Switzerland) [9] using Si(111) monochromators and a beam size of ~ 2 (Horizontal) \times 5 (Vertical) μ m (K–B mirrors). The energies of the spectra were compared for energy calibration (± 0.1 eV), to fesoite (5-coordinated Ti(IV)), anatase (6-coordinated Ti(IV)), Ti₂O₃ (6-coordinated Ti(III)), and metallic titanium foil (Ti(0)).

X-band EPR spectra ($\nu = 9.48$ GHz) were obtained using an EPR spectrometer (EMX Bruker) working at a 100 kHz field modulation and 0.1 mT amplitude modulation. All EPR spectra were recorded at 4 K due to the spin-lattice relaxation time of the Ti³⁺ spectral component. The spectra were then normalized to the receiver gain and the sample weight.

The error in quantitative EPR measurements due to our small size samples (5 mm \times 5 mm \times 500 μ m) has been checked by measuring the Ti³⁺ EPR spectra intensity as a function of tube position inside the cavity from the cavity center. The error on intensity measurements were less than 10% in agreement with [10]. Spectra were collected with a microwave power of 0.1 mW.

Raman experiments were carried out on a micro-Raman spectrometer [Labram HR 800] (Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS, Lyon), equipped with a Peltier-cooled CCD detector. Unpolarized Raman scattering spectra were obtained by using the 514.5 nm wavelength excitation of an argon ion laser [Spectra Physics] (laser input power of 500 mW giving a 62 mW power on the glass sample). A grating of 600 grooves/mm was used to scan the 200–1700 cm^{−1} bandwidth.

3. Results

3.1. Ti(IV) environment in borosilicate and disilicate glasses

Ti–K-edge XANES spectra of DS2 and BS2 glasses are displayed in Fig. 1. The pre-edge position and intensity inform on the various polyhedral symmetries (mostly tetrahedral, square pyramidal and octahedral, T_d, D_{4h} and O_h, respectively) present around Ti(IV) in oxide glasses [11]. A shift in this pre-edge peak indicates (indirectly) changes in the speciation of Ti(IV) in these glasses. However, a direct interpretation of the present pre-edge features based on [11] is not possible because the high energy resolution conditions were not available when the data in [11] were collected. However, based on the pre-edge information of the present glasses (when compared to model compounds collected in the same very high energy resolution conditions) we suggest that Ti(IV) is found as a mixture of D_{4h} and O_h symmetries in the disilicate glasses. This mixture of sites corresponds to an average Ti(IV)-coordination between 5 and 6. In contrast, all three symmetries are present in the borosilicate composition (T_d, D_{4h} and O_h).

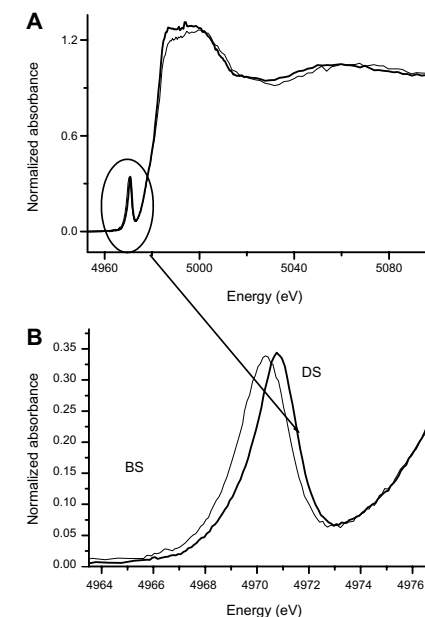


Fig. 1. Ti–K-edge XANES spectra of disilicate (bold line) and borosilicate glasses (hairline) doped with 1 mol% of TiO₂ (A). (B) represents a zoom in the pre-edge region.

* Corresponding author. Tel.: +33 169334518; fax: +33 169333022.

E-mail address: ollier@poly.polytechnique.fr (N. Ollier).

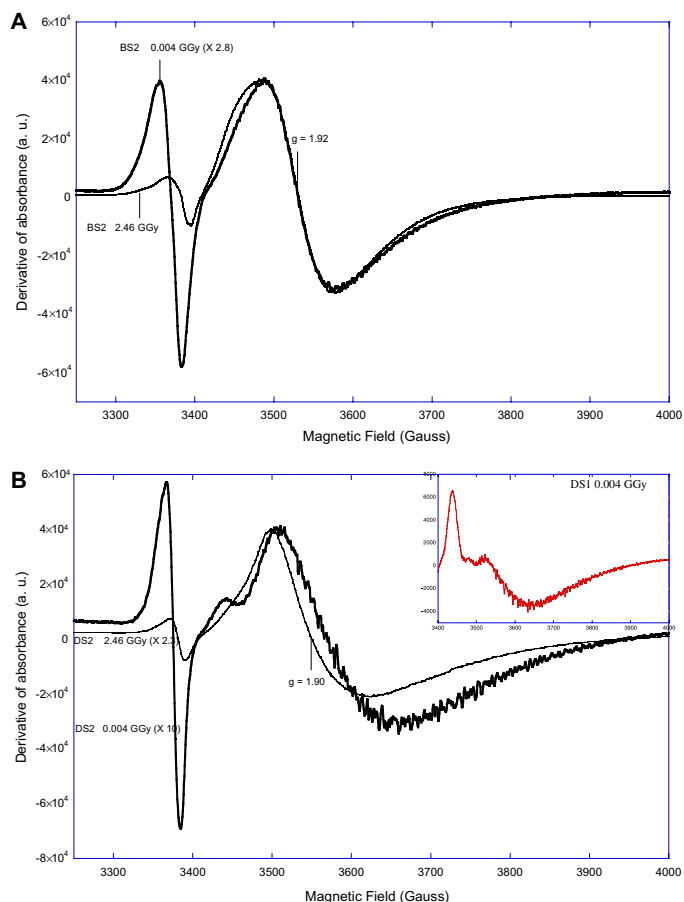


Fig. 2. (A) EPR spectra of BS2 irradiated at 0.004 (bold line) and 2.46 GGy (hair line) doses and collected at 4 K. (B) EPR spectra of DS2 irradiated at 0.004 (bold line) and 2.46 (hair line) GGy doses and collected at 4 K. Each spectrum has been normalized first to the sample weight and the received gain. Then, the spectra have been normalized to the Ti^{3+} signal intensity of the BS2 glass irradiated at 2.46 GGy for a direct comparison. The number indicated into brackets indicates the ratio between the initial intensity and the new normalized one.

3.2. Ti^{4+} reduction under irradiation

Fig. 2(A) and (B), respectively, show the EPR spectra of BS2 and DS2 glasses that were irradiated at low and high doses (0.004 and 2.46 GGy, respectively). For each of these two samples, two EPR signals are detected: the first one corresponds to point defects formed under irradiation that are mainly holes trapped on oxygen [12] (centered around $g = 2$, g being the EPR spectroscopic factor defined by the relation $h\nu = g\beta H$, where h is Planck's constant, ν is

the resonance frequency, β is the Bohr magneton, and H is the field strength at which resonance occurs). The larger width of the defect line at $g \sim 2$ in BS (compared to DS) is due to the presence of BOHC center (boron oxygen hole center) [12]. However, it must be noticed that the hyperfine structure of the BOHC line is not observed at the helium temperature due to defect EPR line saturation.

The second signal located at an average g value ~ 1.92 for BS2 and ~ 1.90 for DS2 corresponds to Ti^{3+} signal, in agreement with values found in literature [13,14]. The

EPR line of Ti^{3+} ions ($3d^1$ ion; $S = 1/2$) is described in the literature by a Zeeman effect with a g tensor generally axial [13]. Fig. 2(A) and (B) show that the Ti^{3+} line shape varies with the glass composition and the irradiation dose. We suggest that these changes are due to different Ti^{3+} environments in each glass (DS and BS). Particularly, the EPR signal detected at an irradiation dose = 0.004 GGy in a DS2 sample shows a strong distortion. This effect is even more

pronounced for DS1 glass (see the Fig. 2(B) inset) where the different components of the Ti^{3+} - g tensor are well separated ($g_{\parallel} \neq g_{\perp}$) with an anisotropic broadening ($\Delta H_{\parallel} \approx 145$ Gauss against $\Delta H_{\perp} \approx 375$ Gauss). Such site distortion observed by EPR could be correlated to a Ti^{3+} in square pyramidal environment.

Moreover, from these EPR data, it appears the Ti^{3+} amount increases proportional to the increase in irradiation dose, without any saturation of the intensity of the EPR component (in the studied doses range). Also, the Ti^{3+} EPR signal intensity for the DS2 composition is about 4 times greater for an irradiation 2.46 GGy dose than a 0.004 GGy dose (Fig. 2(B)).

Speciation differences can also be detected by comparison of Ti-K-edge XANES spectra for the 'pristine' samples and their irradiated counterparts. A shift to lower energies can be detected of both the pre-edge feature and the Ti-K-edge positions as a result of irradiation. Fig. 3 shows that the variation of both features is correlated. The low-energy shift of the edge energy position (up to 0.6 eV) is greater than the compositional variations known for oxide glasses containing only Ti(IV) [11]. Based on this variation, we suggest a reduced valence around Ti in the irradiated glasses, namely Ti^{3+} , in agreement with EPR results.

Raman scattering spectra of irradiated borosilicate glasses (not displayed here) show a change in the 900–1200 cm^{-1} band (region of Si-O stretching of the Q' species i.e., SiO_4 units with n bridging oxygen). Our

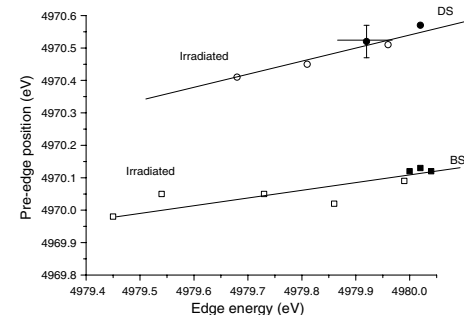


Fig. 3. Pre-edge centroid position as a function of the Ti-K-edge energy position for the glass compositions studied here: non-irradiated (full) and irradiated (hollow) DS (circle dots) and BS (square dots) glasses. Straight lines are just a guide for the eyes.

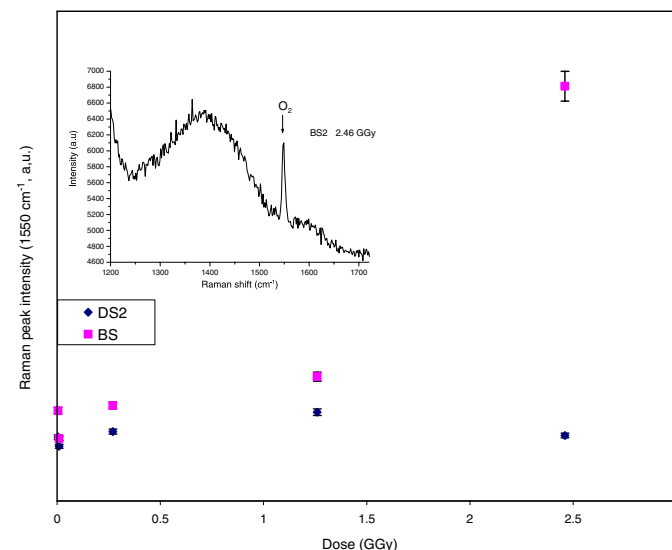


Fig. 4. Evolution of the Raman scattering peak intensity (interpreted as indicative of O_2) as a function of the irradiation dose in DS2 glasses and BS2 glasses. The inside shows the narrow Raman band at 1550 cm^{-1} corresponding to O_2 stretching for the BS2 glass irradiated at 4.46 GGy.

interpretation is that the Q^3/Q^2 ratio of the glass matrix increases with increasing irradiation, in agreement with our previous results [1,12,16]. Also, a narrow band peaking at 1550 cm^{-1} appeared, indicative of the formation of molecular oxygen during irradiation [17]. Fig. 4 represents the normalized intensity for this last band as a function of the irradiation dose, while the band due to the O_2 stretching mode observed in the Raman spectrum of the BS2 glass irradiated at 2.46 GGy is displayed in the Fig. 4 inset. An increase in the amplitude of the 1550 cm^{-1} is indicative of the production of molecular oxygen for doses greater than 1 GGy in the borosilicate glasses compositions. However, no production of molecular oxygen is observed in the DS composition exposed to similar irradiation conditions.

4. Discussion

In borosilicate glasses, sodium ions are either network modifiers or charge-compensators for AlO_4 and BO_4 tetrahedral units [5,13]. Because the fraction of NBO's to which 5-, and 6-coordinated Ti(IV) must bond, 4-coordinated Ti is then favoured in Al-, and B-enriched polymerized silicate compositions [11]. This result is in agreement with previous studies on aluminosilicate glasses reporting an increase of fourfold coordinated Ti at the expense of fivefold coordinated Ti(IV) upon addition of Al [15].

In addition, EPR and XANES spectroscopies confirm that Ti(IV) has been partially reduced to Ti(III). This Ti(IV)-to-Ti(III) reduction occurs for all the irradiation doses used in the present study and for both glass compositions investigated here. Two types of Ti^{3+} site symmetry are resolved in the EPR spectra of the samples. From previous analyses, we know that for low irradiation doses, the mobility of ions in the glass (particularly the alkalis) do not give rise to glass structural changes [1]. Actually, no structural evolution has been observed in the Raman spectra of the samples irradiated at 0.004 GGy (see Fig. 5). Therefore,

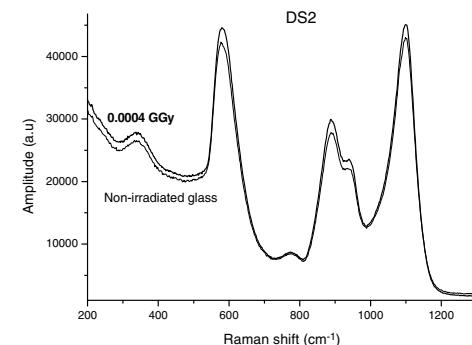


Fig. 5. Comparison of the Raman spectra of non-irradiated DS2 (hair line) and DS2 irradiated at 0.004 GGy (bold line).

the reduction of Ti^{4+} in glasses irradiated at 0.004 GGy can be considered as a direct electron trapping process occurring on existing Ti^{4+} sites. We determined from XANES experiments that fivefold and sixfold Ti(IV) coordinations corresponds to the two dominant symmetries present around Ti(IV) in the disilicate samples of this study. The shape of the Ti EPR line is consistent with a distorted site for Ti(III) and is characterized by a strong anisotropy of g tensor values. A fivefold coordination (D_{4h}) for Ti^{3+} (square pyramidal unit with titanyl $\text{Ti}=\text{O}$ bond) is then be suspected for being the sites target for the reduction of Ti at low irradiation doses in DS. In addition, these D_{4h} Ti(IV) sites are the most abundant geometries in the 'pristine' glass [7,11]. However, we cannot exclude that trace amounts of distorted T_d or O_h sites may also be sites for the Ti(IV) reduction. Actually, Böhm and Bayer [14] concluded in a previous ESR (electronic spin resonance) study on sodium titanium silicate glasses and Ti containing dioxide compounds that is very difficult to derive coordination numbers directly from the position and the shape of the Ti^{3+} resonance.

However, at higher doses, a very different shape of the EPR spectra (Fig. 2) suggests the appearance of other Ti(III) sites, these distinct sites (with differing symmetries distorted at low doses, more regular at higher doses) are at variance to previous description of Ti(III) in glasses, which assumed Ti to be mainly in octahedral environment with different degrees of distortion giving g values ranging between 1.925 and 1.94 [10,11]. Therefore the dose and glass composition affect the Ti^{4+} reduction. Particularly, the amount of Ti(III) produced by irradiation is found to be considerably larger for doses larger than 1 GGy (see Fig. 2). This increased production of Ti(III) by irradiation is greatest in the samples with the disilicate glass composition. To explain such a difference in the production of Ti(III) we may advance that the probability of trapping an electron is a function of the Ti(IV) site symmetry. Moreover, we previously showed that above 1 GGy dose, the mobility of alkaline ion is correlated to an increase of glass polymerization and creation of dissolved O_2 [1,12,17] as observed in a variety of different glass compositions including silicate glasses (doped or undoped ones) [1,16,18]. In contrast, in the present disilicate glasses, no molecular oxygen is formed as a result of irradiation. We can thus suspect that, the produced O_2 has been 'consumed' due to the presence of Ti. A possible mechanism for using this extra O_2 is an increase in the coordination of Ti(IV) under irradiation. This hypothesis is supported by several arguments. The first one is that coordination changes under irradiation have already been observed for other network formers like boron where a tetrahedral to trigonal species conversion occur [16]. The second one is based on the analysis of the pre-edge variations for disilicate glasses, the shift to lower energy of the pre-edge feature is also associated with a decrease of its intensity [19]. It means that in disilicate glass the reduction process of Ti(IV) above 1 GGy is consistent with an increase in centrosymmetry around Ti(IV). We propose that this

symmetry change would infer that the average coordination of Ti(IV) in irradiated DS is higher than that for Ti(IV) in DS by 'consuming' some oxygen atoms.

5. Conclusion

In the borosilicate and silicate glasses studied, Ti(IV) is reduced to Ti(III), even at low electronic doses (10^6 Gy) without any limit ('saturation dose'). The interesting result is that different Ti^{3+} EPR line shape are observed according to the irradiated dose. Particularly, at low irradiation doses, the EPR signal of Ti^{3+} in DS glasses due to its anisotropic shape could be associated to D_{4h} site symmetry.

For disilicate glasses at high doses, the alkaline ion mobility (known to be significant for doses more than 1 GGy) results in an enhancement of the Ti^{4+} reduction. This phenomenon could be linked to a coordination change of Ti(IV) upon reduction, as Ti-K-edge pre-edge features variations show.

Acknowledgements

The authors thank T. Pouthier, V. Métayer and S. Guillemin for assistance during irradiation experiments. We are also indebted to G. Montagnac for Raman experiments.

XANES experiments were performed at the Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland. We are grateful to the machine and beamline groups and more particularly A.-M. Flank and P. Lagarde whose outstanding efforts have made these experiments possible.

References

- [1] B. Boizot, N. Ollier, F. Olivier, G. Petite, D. Ghaleb, E. Malchukova, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 240 (2005) 146.
- [2] S.M. Kaczmarek, T. Tsuboi, G. Boulon, Opt. Mater. 22 (2003) 303.
- [3] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrhart, Opt. Mater. 19 (2002) 351.
- [4] H. You, T. Hayakawa, M. Nogami, J. Non-Cryst. Solids 352 (2006) 2778.
- [5] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris, 1982.
- [6] L. Koudelka, P. Mošner, J. Pospíšil, L. Montagne, G. Palavit, J. Solid State Chem. 178 (2005) 1837.
- [7] F. Farges, G.E. Brown, A. Navrotsky, H. Gan, J.J. Rehr, Geochim et Cosmochim. Acta 60 (1996) 3039.
- [8] T.P. Wagner, T.L. Grove, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 1315.
- [9] A.-M. Flank, G. Cauchon, P. Lagarde, S. Bac, M. Janousch, R. Wetter, J.-M. Dubuisson, M. Idir, F. Langlois, T. Moreno, D. Vantelon, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 246 (2006) 269.
- [10] M. Mazur, Anal. Chim. Acta 561 (2006) 1.
- [11] F. Farges, G.E. Brown, J.J. Rehr, Phys. Rev. B 56 (1997) 1809.
- [12] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, G. Calas, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 166&167 (2000) 500.
- [13] G. Whichard, H. Hosono, R.A. Weeks, R.A. Zuh, R.H. Magruder, J. Appl. Phys. 67 (1990) 7526.
- [14] H. Böhm, G. Bayer, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970) 2125.
- [15] C. Romano, E. Paris, B.T. Poe, G. Giuli, D.B. Dingwell, A. Mottana, Am. Mineral. 85 (2000) 108.
- [16] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) 7625.
- [17] N. Ollier, B. Boizot, B. Reynard, D. Ghaleb, G. Petite, J. Nucl. Mater. 340 (2005) 209.
- [18] D.R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, A.-M. Flank, J. Non-Cryst. Solids 323 (2003) 207.
- [19] N. Ollier, F. Farges, B. Boizot, P. Lombard, A.-M. Flank, P. Lagarde, in: AIP Conference Proceedings XAFS13 vol. 882, 2007, p. 523.

Direct Evidence for Trivalent Titanium in Artificially Irradiated (electrons) Oxide Glasses

Nadège Ollier¹, François Farges^{2,3}, Bruno Boizot¹, Pierre Lombard¹, Anne-Marie Flank⁴, and Pierre Lagarde⁴

¹Laboratoire des Solides Irradiés, UMR 7642 CEA-CNRS-Ecole Polytechnique, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

²USM 201 "Minéralogie-Pétrologie", Muséum National d'Histoire Naturelle, CNRS UMR 7160, Paris, France

³Department of Geological and Environmental Sciences, Stanford University, USA

⁴CNRS- UR1 SOLEIL, Gif sur Yvette, France, and Swiss Light Source, Villigen, Switzerland

Abstract. Ti-doped borosilicate and disilicate glasses were irradiated with high-energetic electrons in order to study Ti(IV) reduction processes. Reduction efficiency was actually confirmed by an important Ti(III) EPR signal around $g=1.93$ in irradiated samples. The Ti(III) amount increases with the irradiation dose. Moreover, the Ti(III) environment depends on the glass composition. Hence, the reduction process efficiency is strongly correlated to the Ti(IV) environment in the pristine glass. The Ti environment was analyzed by Ti K-edge XANES in order to understand the reduction mechanisms. Pre-edge analysis of non-irradiated samples indicates the presence of four, five and six coordinated tetravalent Ti sites in borosilicate glasses, whereas in disilicate the Ti(IV) coordination is a mixture between five-fold and six-fold. In irradiated samples, the Ti pre-edge shows a slight low-energy shift associated to an intensity decrease in disilicate glasses. Correlation between EPR and XANES experiments allows for interpretation of the pre-edge variation in terms of Ti(III) formation. Profiles (μm resolution) were also performed to measure the proportion of Ti(III) on different points across the irradiated DS. No significant difference in XANES spectra was observed suggesting that the production of Ti(III) is homogeneous in the volume

Keywords: Ti XANES, glasses, irradiation, reduction

PACS: 61.10.Ht; 61.43.Fs; 61.80.Fe

INTRODUCTION

Multicomponent aluminoborosilicate glasses are presently the reference material for high level activity nuclear waste (HLAW) storage in many countries. Therefore, it is especially important to be able to predict the structural evolution of such material due to self-irradiation. Under sufficient ionizing irradiation, the glass structure is modified, particularly at doses higher than 10E^9 Gy [1]. We determined that structural modifications occurring under irradiation are mainly linked to the alkaline ions migration [2]. However, another phenomenon is observed; it concerns the reduction of some cations such transition ions (Fe(III), Cr(VI)) or rare earth element (Sm(III), Eu(III)) [3].

The present study is dedicated to Ti(IV) reduction processes in oxide glasses under electronic irradiation. One aim of this work is to understand the

precise mechanism; therefore several glass compositions are studied: disilicate and borosilicate doped with different Ti concentration and irradiated at a large dose range. In this study, irradiated glasses were first analyzed by EPR spectroscopy at 4K to characterize the expected Ti(III) signal around $g=1.93$. Then Ti-K edge X-ray near edge structure (XANES) was undertaken. As a matter of fact, previous Ti-K edge XANES studies showed their ability to provide information on the Ti(IV) local environment. Particularly, a high-resolution pre-edge analysis of Ti(IV) provides information on this cation symmetry but also on Ti's coordination in some favorable cases as in oxide glasses [4]. We are interested in the present study in trying to correlate electron spin resonance (EPR) and XANES results in order to analyze irradiated glasses XANES spectra features.

EXPERIMENTAL

The Ti(IV) doped borosilicate (BS) and disilicate (DS) glasses were irradiated with 2 MeV electrons by using a Van de Graff accelerator (LSI, France) with doses ranging between 0 and 5 C. Pristine glasses were doped with 0.5, 1, 1.5 and 2% of TiO_2 (in wt %). DS2 means a Na disilicate glass doped with 2 mol. % of TiO_2 .

The EPR spectra were obtained using a X band ($\nu = 9.48$ GHz) EMX Bruker spectrometer with a 100 kHz field modulation, 1 G. Different microwave powers were used from $10\mu\text{W}$ to 10 mW. The microwave frequency has been determined using a Hewlett Packard 5352B frequency counter. All EPR spectra were recorded at 4 K and have been normalized to the gain and the sample mass.

Ti K-edge XANES spectra were measured at the LUCIA beamline (SLS, Switzerland), using Si(111) monochromators and a beam size of ~ 2 (H) \times 5 (V) μm (K-B mirrors). The spectra were checked for energy calibration (± 0.1 eV) against fresnoite (5-coordinated Ti(IV)), anatase (6-coordinated Ti(IV)), Ti_2O_3 (6-coordinated Ti(III)) and metallic titanium foil. Although pre-edges are not a direct measure of the titanium coordination, the limited possibilities for the coordination in oxide glasses (namely tetrahedral, square pyramid, trigonal bipyramids and octahedral) makes the measurement of the pre-edge feature (position and intensity) a reliable measure of the average coordination of Ti in the probed material. Special care was given to obtain the best monochromator reliability (± 0.03 eV) by measuring the pre-edge for fresnoite model before and after each glass. Two scans were averaged to improve the signal to noise ratio.

RESULTS

Non-irradiated Glasses

The comparison of the Ti-K edge XANES spectra between DS1 and BS1 glasses (Fig. 1) shows significant differences in the pre-edge position suggesting a different average Ti(IV) environment and a same Ti redox. As a matter of fact, according to EPR analysis, trivalent titanium is absent in these glasses.

In order to analyze more precisely the Ti local environment, the normalized Ti pre-edge height was plotted as a function of the pre-edge position (Fig. 2) and compared to previous data taken from [4]. In disilicate glasses Ti (IV) is located in a mixture of five and six-coordinated sites (about 50/50) whereas

we estimate that in borosilicate glasses four-fold, five-fold and six-fold coordination coexist (about 15-35-55% respectively). This result is consistent with the presence of AlO_4 and BO_4 tetrahedra into the borosilicate glass structure consuming Na(I) cations for charge compensation. As a consequence, a lower Ti(IV) average coordination is required in BS compositions as compared to DS counterparts.

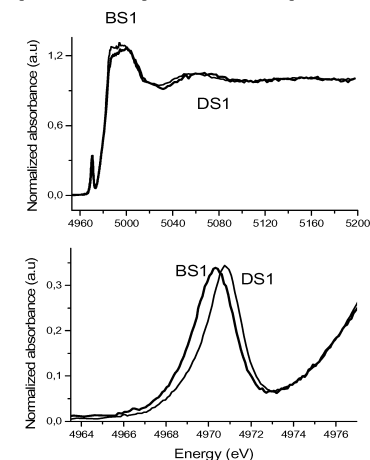


FIGURE 1. DS1 (straight line) and BS1 (bold line) Ti-K edge XANES spectra.

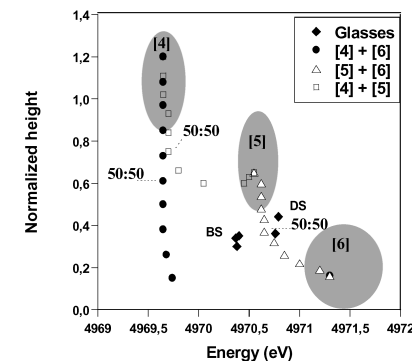


FIGURE 2. Normalized height vs energy of the Ti-pre-edge feature of non-irradiated glasses and comparison to data from [4].

Irradiated Glasses

Pre-edge Variation

The general variation of the irradiated glass pre-edge corresponds to an intensity decrease associated with a low-energy shift. For disilicate glasses, for the highest dose, the energy shift of the pre-edge feature is less important. The observed variation corresponds mainly to an intensity decrease of the pre-edge (Fig. 3).

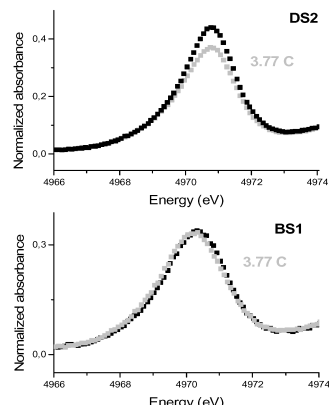


FIGURE 3. Irradiated (grey line) and non-irradiated (black line) Ti pre-edge of BS1 and DS2.

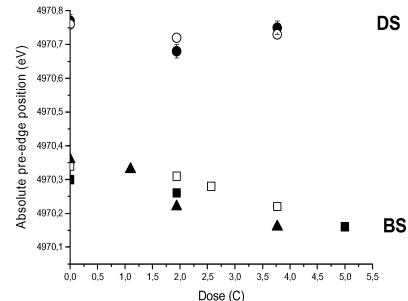


FIGURE 4. Pre-edge position of DS and BS glasses as a function of the irradiation dose (in Coulombs). Several compositions are displayed, non-irradiated glasses correspond to “0 C” dose.

The influence of the irradiation dose on the pre-edge position is represented in Fig. 4 for all compositions. A quasi linear shift of the pre-edge position as a function of the dose is displayed for all

borosilicate compositions contrary to the disilicate showing a minimum for 1.94 C. The effects on Ti pre-edge can be either due to a symmetry variation among the six-fold coordination of Ti(IV) under irradiation or to the presence of Ti(III) (or to both) as will be discussed below.

DISCUSSION

A careful and robust interpretation of the present XANES results needs a comparison with those obtained by EPR spectroscopy. This technique performed at 4K clearly demonstrates that Ti(III) amount increases with the irradiation dose for all borosilicate compositions. Moreover, for irradiation doses lower than 2 C, it is known that Na migration is rather low [2] so coordination change under irradiation can not occur easily, contrary to the case of higher doses (see for example the $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ conversion [1]). Therefore, we can postulate that for the dose range [0-2C], the reduction of Ti(IV) is a predominant mechanism, as compared to Ti(IV) coordination change. This means that the increase in the Ti(III) amount under irradiation can be associated with an energy shift of the pre-edge in the BS series. The reduction of Ti(IV) without symmetry/coordination change would be the main mechanism to explain the observed changes in Ti K-edge XANES spectra for these glasses. However, the pre-edge position as a function of the dose does not show a linear variation in DS glasses (Fig. 4). For the highest dose (3.77C), the absence of significant energy shift of the pre-edge feature, associated to an intensity decrease (see Fig. 3) could thus be explained by the production of Ti(III) and a coordination change around Ti(IV). Further work is in progress to extract more quantitative understanding of the pre-edge feature of Ti(III) and its relations with Ti(IV).

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank S. Guillous, T. Pouthier and V. Métayer for their help during the irradiation experiments.

REFERENCES

1. N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite, *J. Phys.: Cond. Matter*, **16** 7625 (2004).
2. B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard and G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 268 (1999).
3. E. Malchukova, B. Boizot, D. Ghaleb, G. Petite, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **537**, 411 (2005).
4. F. Farges, G.E Brown and J. J Rehr, *Phys. Rev. B*, **56** 1809 (1997).

Annexe B

Pertes de masse lors de la synthèse

Nous avons vu que le cycle de synthèse de nos échantillons comportait un palier de décarbonatation de 10 h à 850 °C. Pour évaluer les pertes de matières réalisées par évaporation lors de ce palier et plus généralement au cours de la synthèse, nous avons réalisé un suivi de la masse au cours du cycle de température utilisé pour la synthèse de deux échantillons, un de verre silicaté et un de verre alumino-borosilicaté. L'échantillon silicaté est un verre de composition 33% mol. SiO₂, 33% mol. Na₂O et 33% mol. TiO₂. Le choix de cette composition particulière résulte de l'existence d'une précédente étude de la perte de masse réalisée au laboratoire et pour obtenir des données comparables, nous avons repris exactement la même composition. L'échantillon alumino-borosilicaté est quant à lui un verre de même composition que l'échantillon bs 2 (cf. tableau 2.2). La figure B.1 montre sur l'axe de gauche l'évolution de la masse d'un verre silicaté et d'un verre alumino-borosilicaté (symboles discrets) et sur l'axe de droite, la température appliquée.

Observons tout d'abord le comportement du verre silicaté. Nous voyons que la masse diminue très fortement lorsque la température augmente de l'ambiante à 850 °C. Au contraire, lors du palier à 850 °C et de la montée finale jusqu'à 1600 °C, la masse ne varie plus. Ensuite, l'échantillon alumino-borosilicaté présente un comportement similaire mais nous observons une perte de masse supplémentaire lors de la montée à 1600 °C.

Dans la littérature, N. Tsumura *et al.* [1] ont étudié par thermogravimétrie les pertes de masse de verres Na₂SiO₃ soumis à des rampes de températures entre 0 et 900 °C. Ces auteurs observent deux pertes de masse consécutives. La première, observée après 15 minutes lorsque la température dépasse 100 °C, est attribuée à l'évaporation de l'eau contenue dans le mélange. La seconde, est observée au bout de 70 minutes lorsque la température dépasse 700 °C. Même si la température augmente encore, il n'y a alors

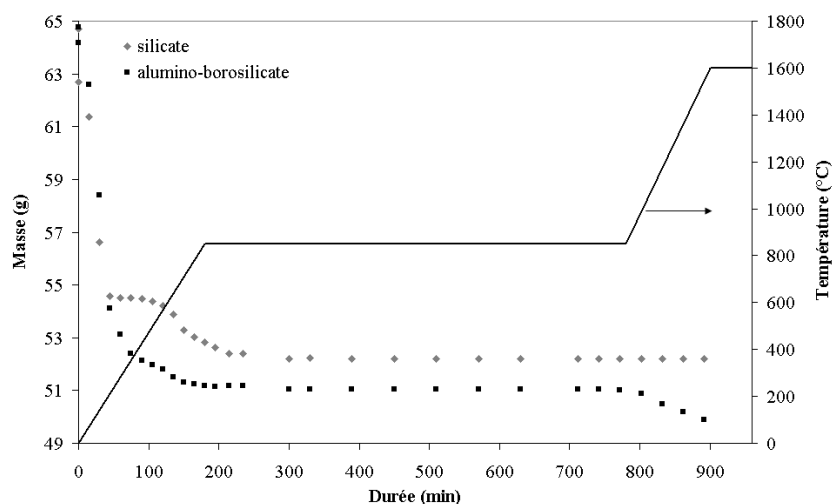


FIGURE B.1 – Perte de masse mesurée au cours de la synthèse des échantillons

plus aucune variation de masse jusqu'à la fin de l'expérience, c'est à dire au bout de 90 minutes lorsque la température atteint 900 °C. De la même façon, J. Lafon *et al.* ont étudié la décomposition d'apatites carbonées [2]. Ils observent également deux pertes de masses consécutives et attribuent cette deuxième perte de masse au départ des carbonates. En nous appuyant sur ces travaux ainsi que sur les variations de masse que nous observons sur la figure B.1 nous concluons que le palier de décarbonatation choisi est trop long. A priori, il est possible de le réduire à simplement 200 minutes (soit environ 3h) mais pour confirmer cela il serait intéressant de comparer deux échantillons synthétisés l'un avec un palier de 10 h et l'autre avec un palier de 3 h. Nous pourrions par exemple utiliser la spectroscopie RPE pour étudier les proportions d'ions Ti^{3+} formés dans chaque échantillon après la fin de l'irradiation. Nous pourrions ainsi confirmer ou non la possibilité d'utiliser un palier de décarbonatation court.

Bibliographie

- [1] N. Tsumura, A. Kuramoto, Y. Shimamoto, H. Aono, and Y. Sadaoka. Thermal stability of sodium aluminium silicates with and without alkali carbonates. *Journal of The Ceramic Society of Japan*, 113 :269–274, 2005.
- [2] J.P. Lafon, E. Champion, D. Bernache-Assolant, R. Gibert, and A.M. Danna. Thermal decomposition of carbonated calcium phosphate apatites. *Journal of Thermal Analysis and Colorimetry*, 72 :1127–1134, 2003.

Annexe C

Évolution de l'état de surface des verres silicatés au cours du temps

C.1 Verres silicatés

Au cours de nos mesures, nous avons observé visuellement que la surface de certains échantillons évoluait au cours du temps. A l'origine, tous les échantillons ont été polis et tous étaient transparents. Au fil du temps, la surface de certains d'entre eux s'est opacifiée et la photo C.1 montre l'état de surface des échantillons ds 8, ds 9, ds 11 et ds 14 observé 165 jours après la fin de l'irradiation. A l'instar de ds 8 et ds 9, les échantillons ds 10, ds 12 et ds 13 ne présentaient pas de modification visible de leur état de surface.

Nous voyons clairement sur la photo que le blanchiment de la surface de l'échantillon est lié à la valeur du rapport $\frac{NBO}{T}$. Plus ce rapport est élevé, plus l'état de surface a évolué, et ce, quelque soit la dose intégrée par l'échantillon. Pour mieux comprendre les modifications que nous observions, nous avons alors réalisé au microscope électronique à balayage (MEB) deux images de la surface de deux échantillons ayant des rapports $\frac{NBO}{T}$ très différents : ds 8 ($\frac{NBO}{T} = 0,5$) et ds 14 ($\frac{NBO}{T} = 1,3$). Nous avons pris des morceaux polis mais non irradiés. Rappelons que tous les échantillons ont été polis avant irradiation. Au cours de cette opération, nous avons toujours essayé d'obtenir le meilleur état de surface possible mais étant donné que ce polissage a été fait manuellement, la qualité de polissage obtenue n'est pas constante. Dans les photos qui suivent, nous avons ainsi choisi de présenter un échantillon dont la surface a été jugée "parfaitement polie". Les photos présentées sur la figure C.2 montrent donc à gauche la surface de ds 8 poli mais non irradié et à droite la surface de ds 14 également poli et non irradié. Le

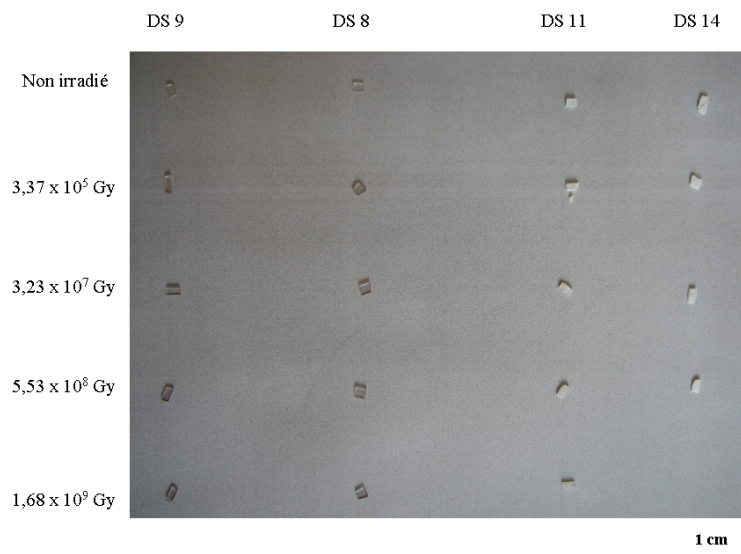


FIGURE C.1 – Photo des échantillons ds 8, ds 9, ds 11 et ds 14 165 jours après la fin de leur irradiation. A l’origine, tous les échantillons présentaient le même aspect que les échantillons ds 8.

grossissement est de $\times 15\,000$.

Nous voyons dans le cas de ds 8 une surface lisse présentant peu d’aspérités. Au contraire, la surface de ds 14 présente de grosses structures, d’une taille de plusieurs micromètres. Évidemment, la présence de ces structures explique la couleur blanche des échantillons. Il aurait alors été intéressant de déterminer la composition chimique de ces structures mais malheureusement, pour des raisons de disponibilité de la machine, nous n’avons pas pu le faire lors de la prise des clichés.

Au vu de ces observations, nous concluons donc que les échantillons de verre silicaté dont le rapport $\frac{NBO}{T}$ est le plus élevé sont les plus sensibles au vieillissement.

C.2 Verres alumino-borosilicatés

De la même façon que pour les verres silicatés, nous avons observé que la surface de certains échantillons de verre alumino-borosilicaté évoluait au cours du temps. La photo C.3 montre ainsi la surface des échantillons bs 21, bs 22, bs 23 et bs 24 non irradiés et irradiés à différentes doses.

Nous retrouvons la même évolution que pour les verres silicatés et nous observons également la même forte dépendance en fonction du rapport $\frac{NBO}{T}$.

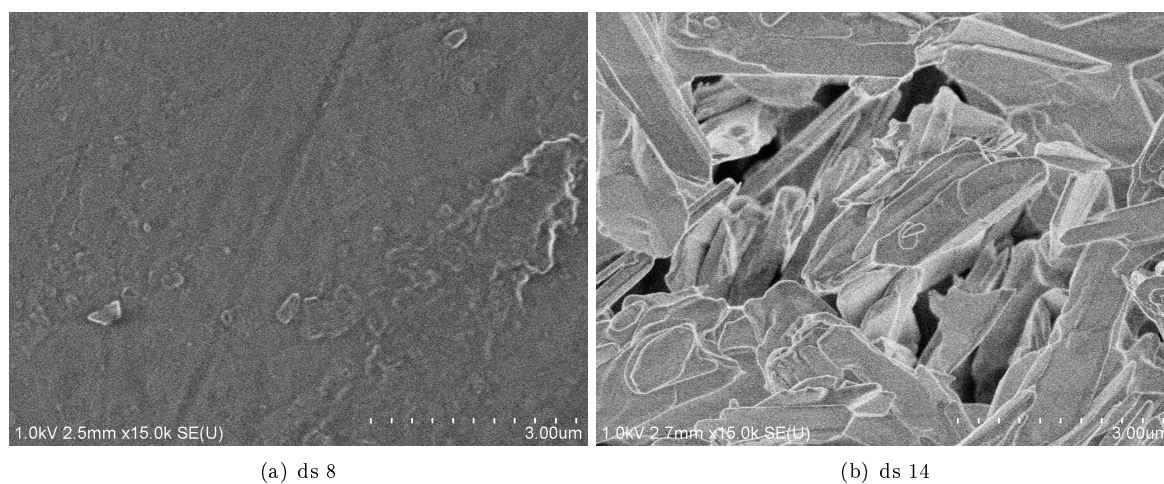


FIGURE C.2 – Photos MEB de la surface des échantillons ds 8 et ds 14. Grossissement : x 15 000.

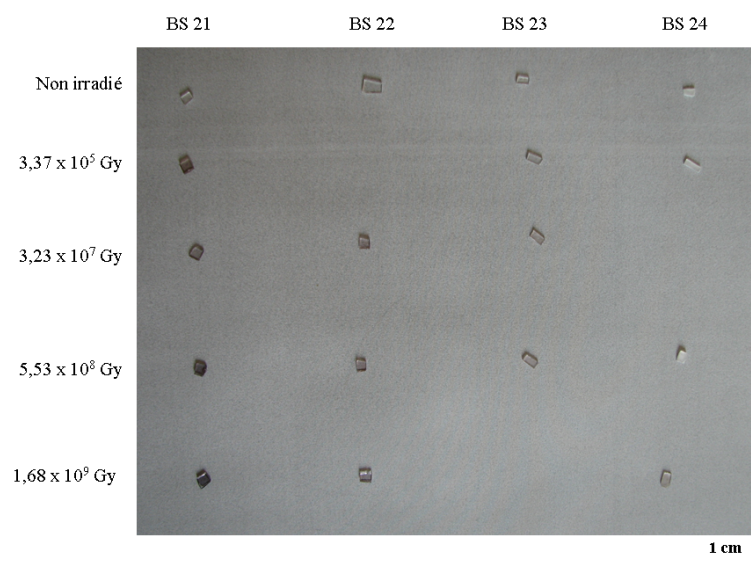


FIGURE C.3 – Photo des échantillons bs 21, bs 22, bs 23 et bs 24 165 jours après la fin de leur irradiation. A l'origine, tous les échantillons présentaient le même aspect que les échantillons bs 21.

Annexe D

Spectres RPE expérimentaux et simulés des verres silicatés

Les pages suivantes présentent les spectres expérimentaux et les spectres simulés des ions Ti^{3+} formés dans les verres silicatés irradiés à différentes doses. Nous présentons tous les spectres obtenus, y compris ceux pour lesquels nous avons jugé que le spectre simulé reproduisait mal le spectre expérimental. Si les spectres expérimentaux et simulés d'un échantillon irradié à une dose donnée ne sont pas présentés, cela signifie simplement que dans ce cas le programme de simulation de spectre RPE n'a pas convergé. C'est par exemple le cas de l'échantillon ds 13 irradié à la plus faible dose, $3,37 \times 10^5$ Gy. Enfin, rappelons que ces spectres simulés sont la somme pondérée des spectres RPE élémentaires s_I , s_{II} et s_{III} définis dans le corps du document.

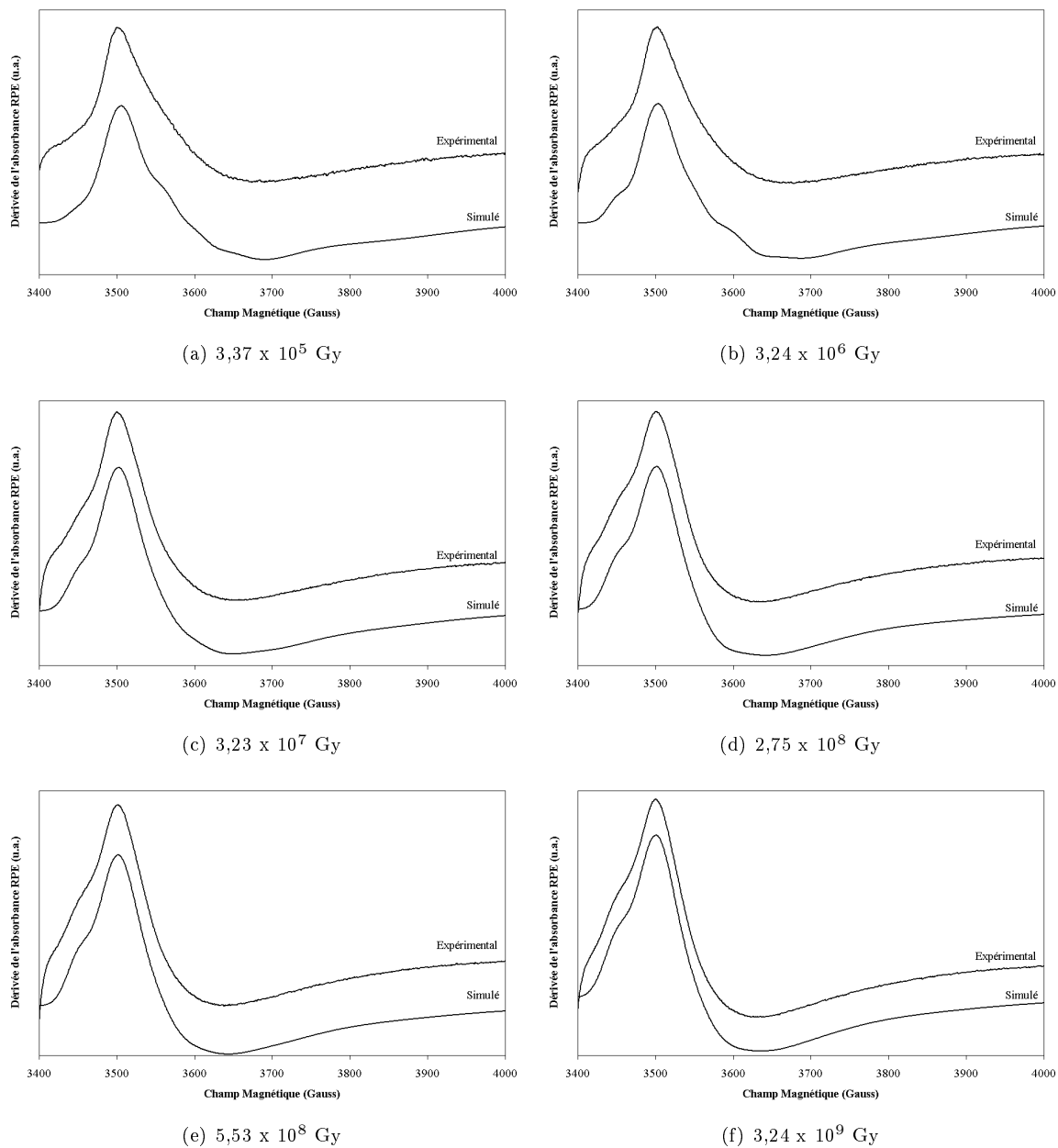


FIGURE D.1 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 8 irradié aux β à différentes doses.

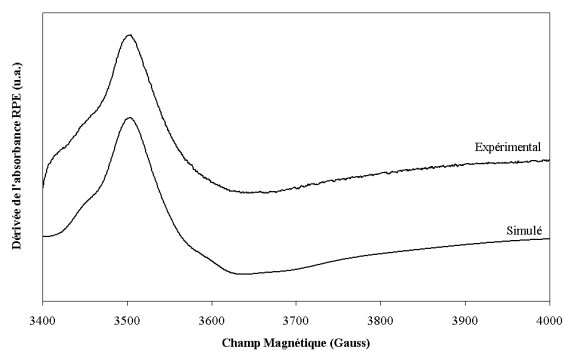
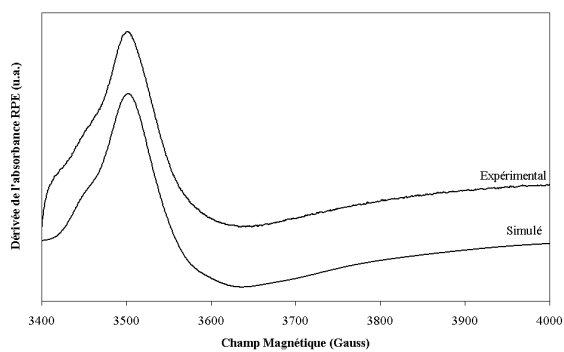
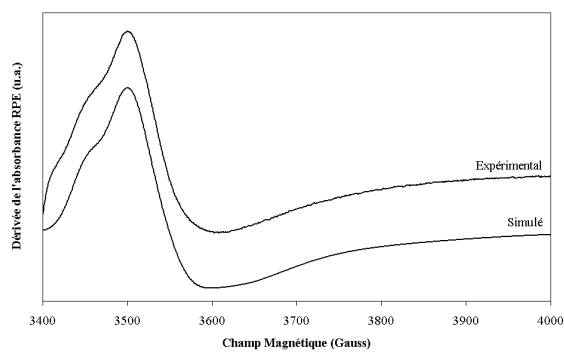
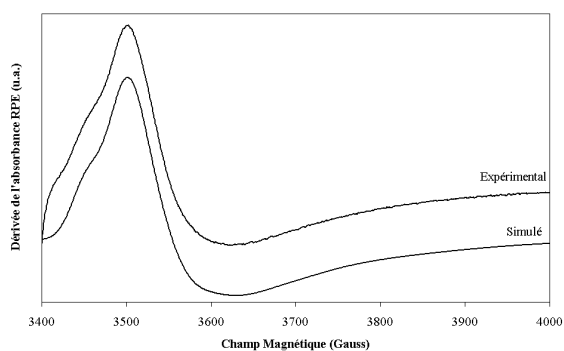
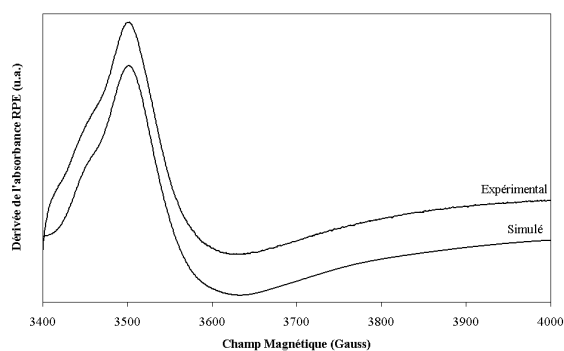
(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ Gy

FIGURE D.2 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 9 irradié aux β à différentes doses.

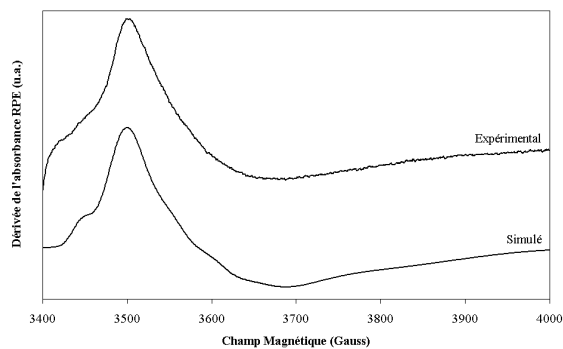
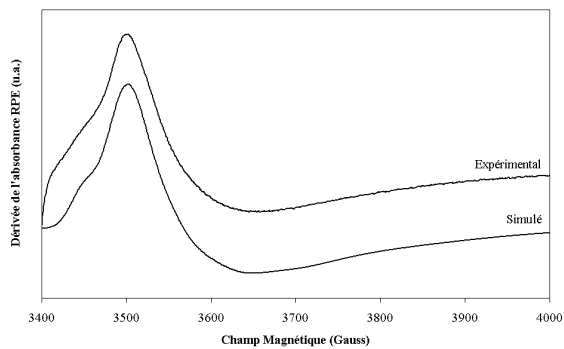
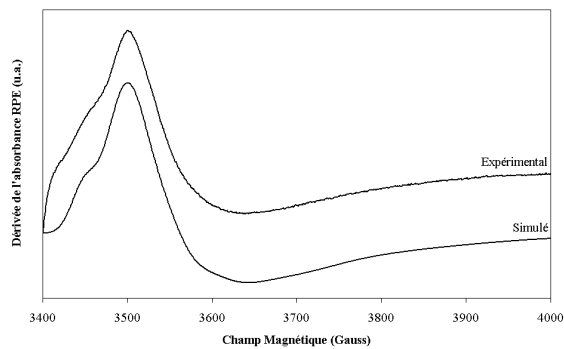
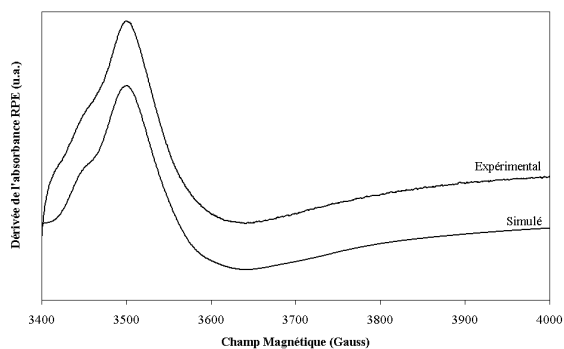
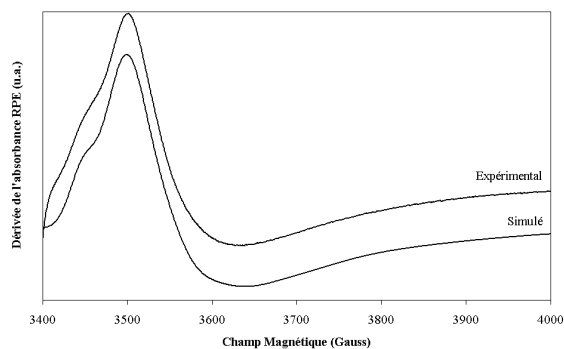
(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ Gy

FIGURE D.3 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 10 irradié aux β à différentes doses.

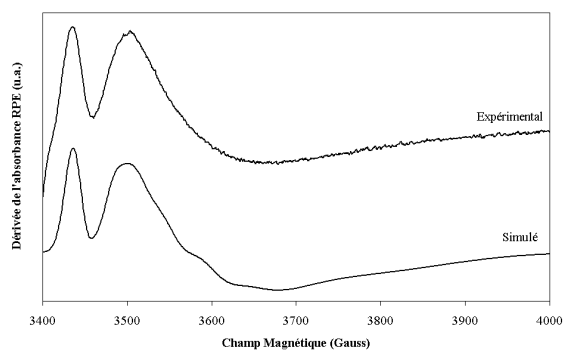
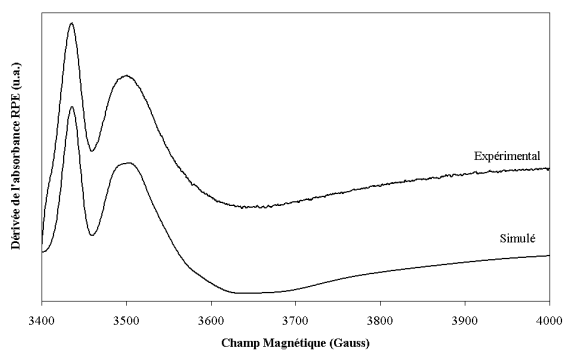
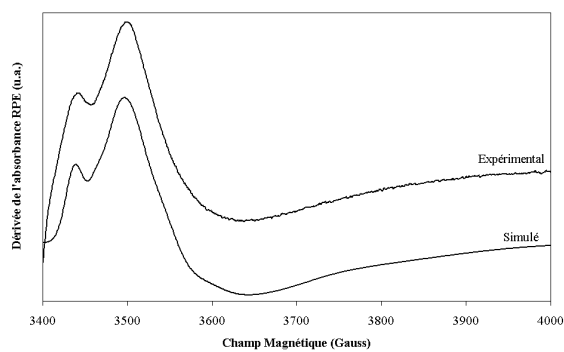
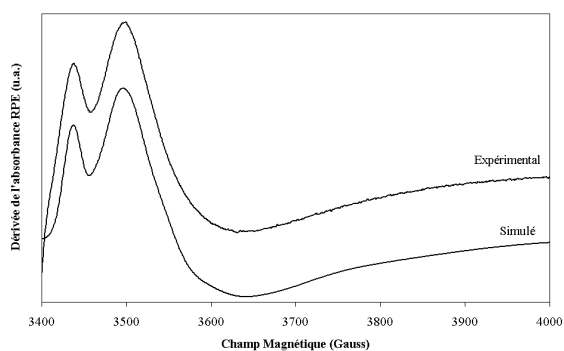
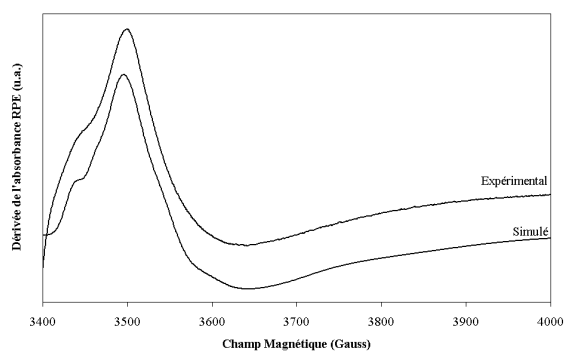
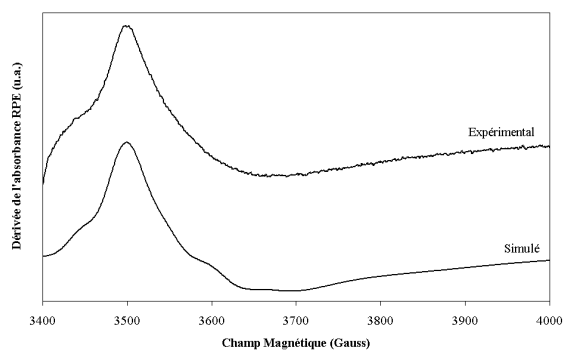
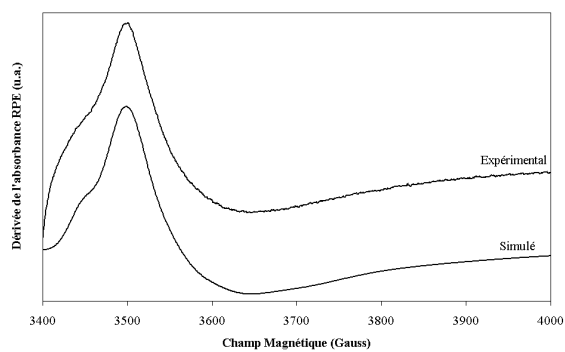
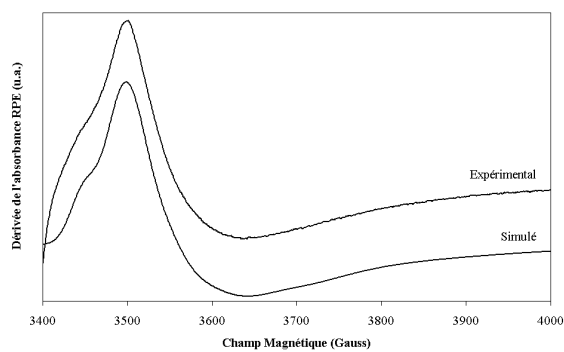
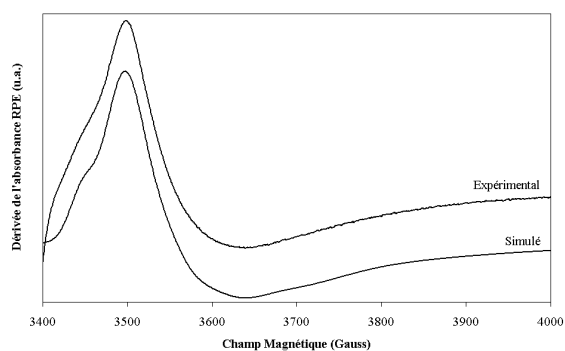
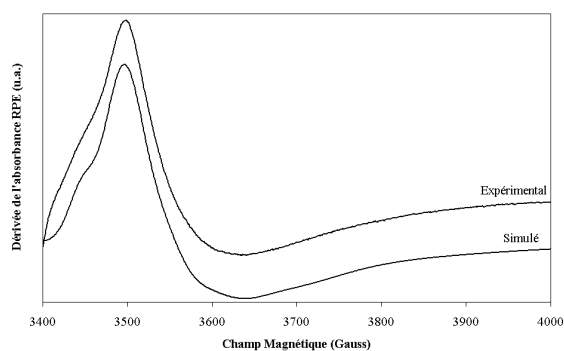
(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ Gy

FIGURE D.4 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 11 irradié aux β à différentes doses.

(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,76 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ GyFIGURE D.5 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 12 irradié aux β à différentes doses.

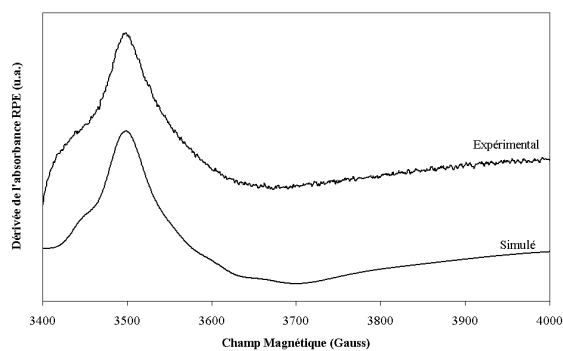
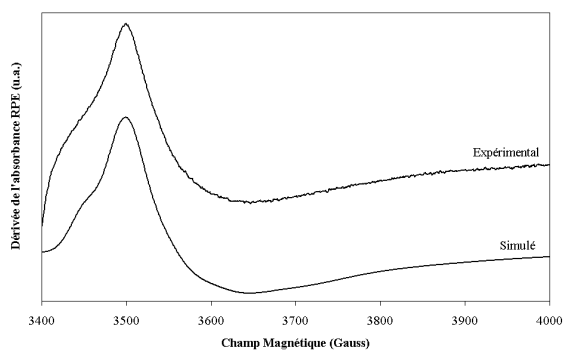
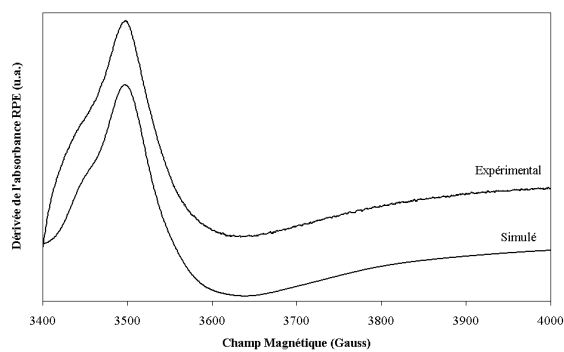
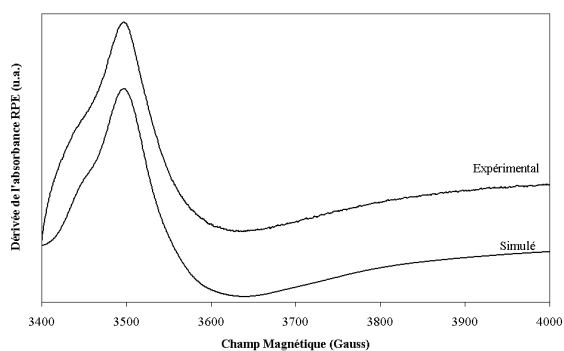
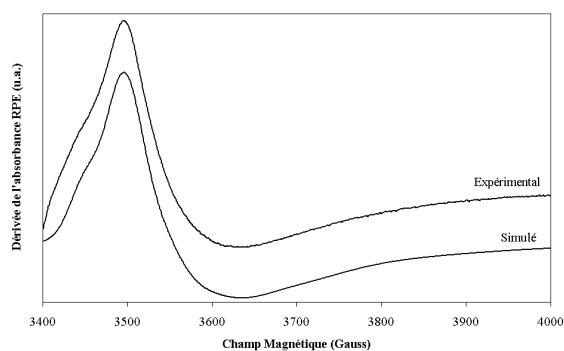
(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,76 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ Gy

FIGURE D.6 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 13 irradié aux β à différentes doses.

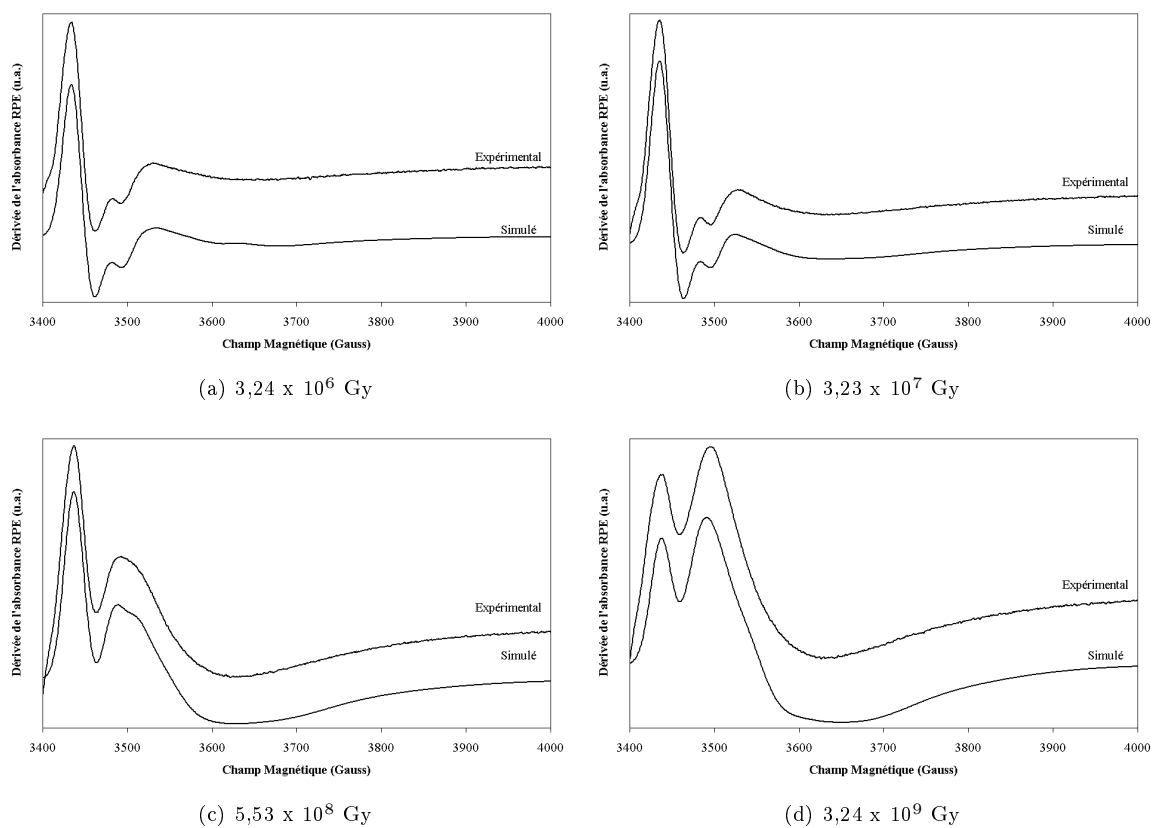


FIGURE D.7 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon ds 14 irradié aux β à différentes doses.

Annexe E

Spectres RPE expérimentaux et simulés des verres alumino-borosilicatés

Les pages suivantes présentent les spectres expérimentaux et les spectres simulés des ions Ti^{3+} formés dans les verres alumino-borosilicatés irradiés à différentes doses. Nous présentons tous les spectres obtenus, y compris ceux pour lesquels nous avons jugé que le spectre simulé reproduisait mal le spectre expérimental. Si les spectres expérimentaux et simulés d'un échantillon irradié à une dose donnée ne sont pas présentés, cela signifie simplement que dans ce cas le programme de simulation de spectre RPE n'a pas convergé. C'est par exemple le cas de l'échantillon bs 24 irradié à la plus faible dose, $3,37 \times 10^5$ Gy. Enfin, rappelons que ces spectres simulés sont la somme pondérée des spectres RPE élémentaires b_I , b_{II} et b_{III} définis dans le corps du document.

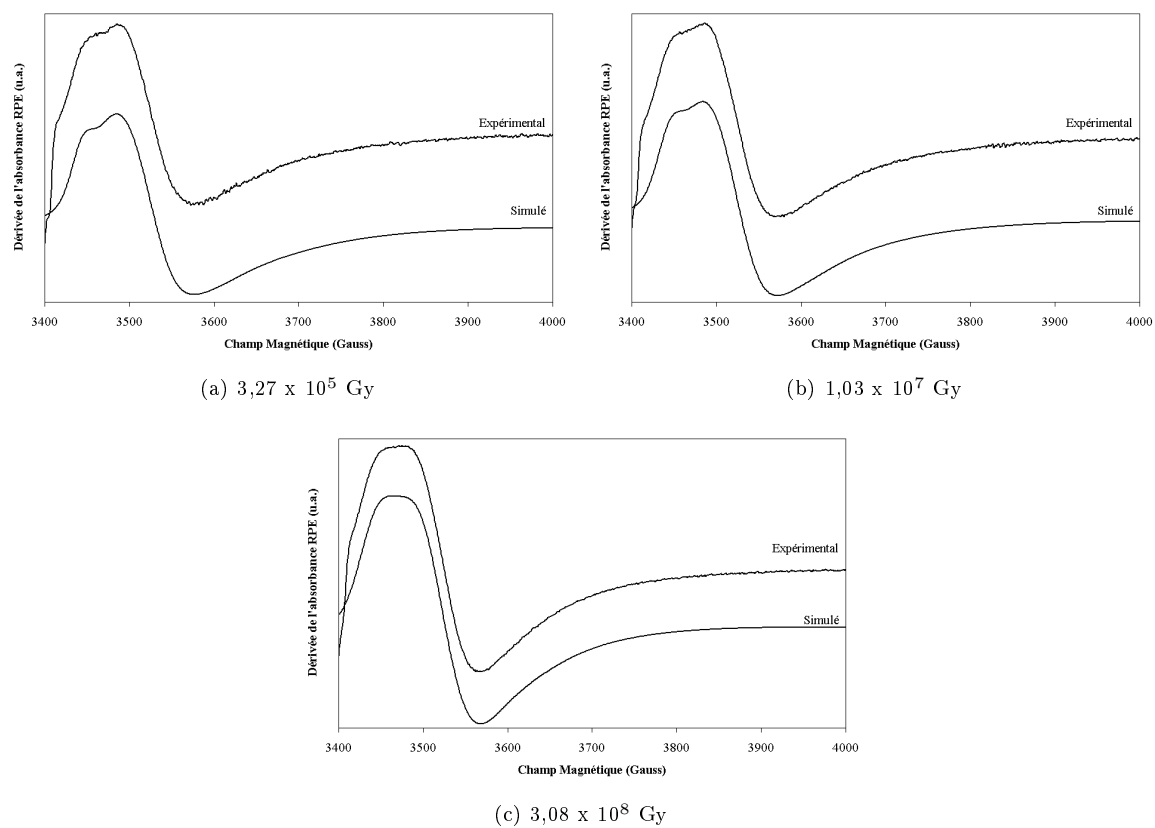


FIGURE E.1 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon bs 3 irradié aux β à différentes doses.

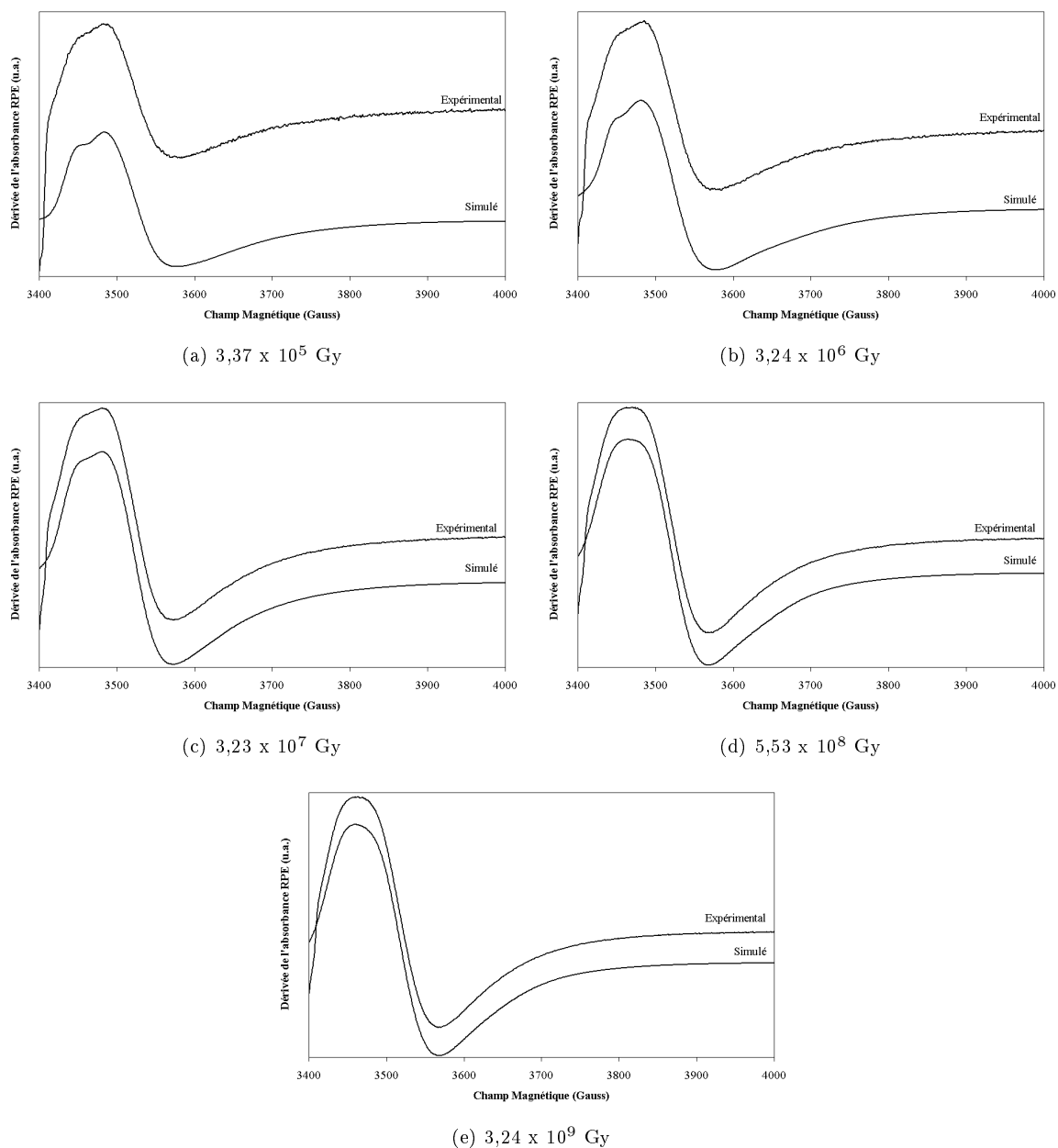
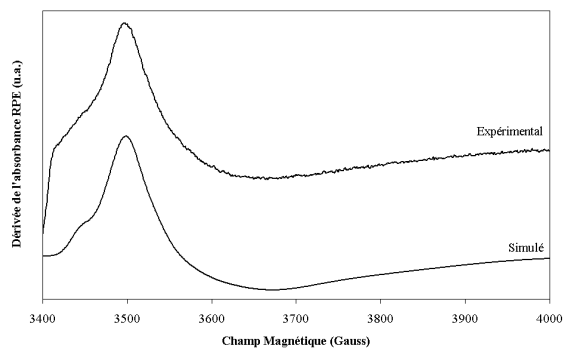
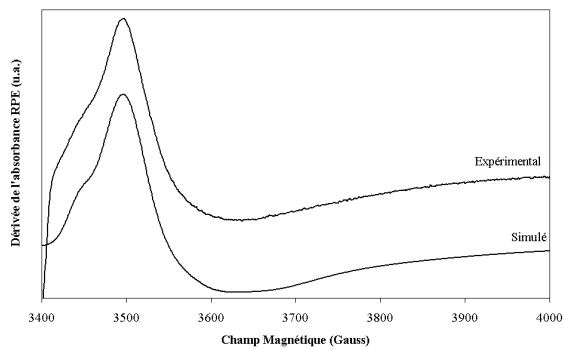
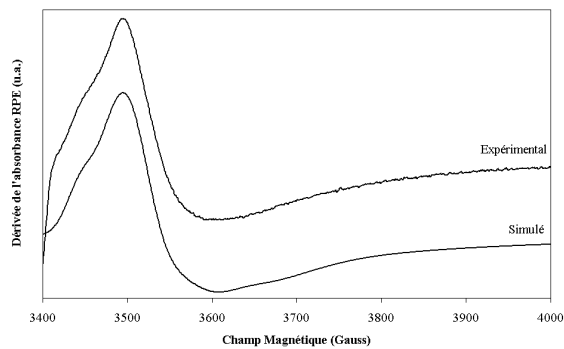
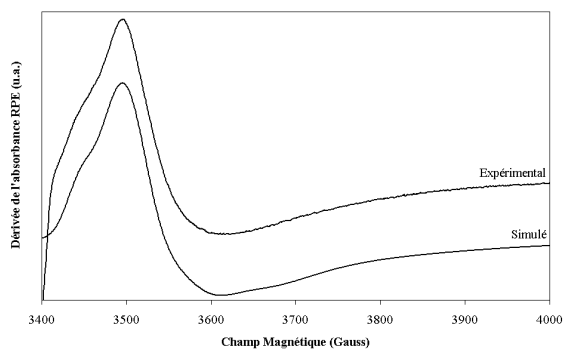
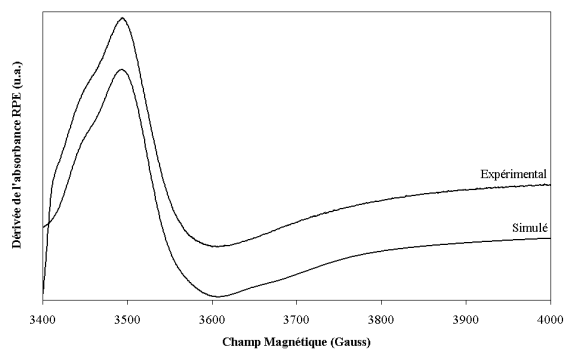


FIGURE E.2 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon bs 2 irradié aux β à différentes doses.

(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ GyFIGURE E.3 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon bs 22 irradié aux β à différentes doses.

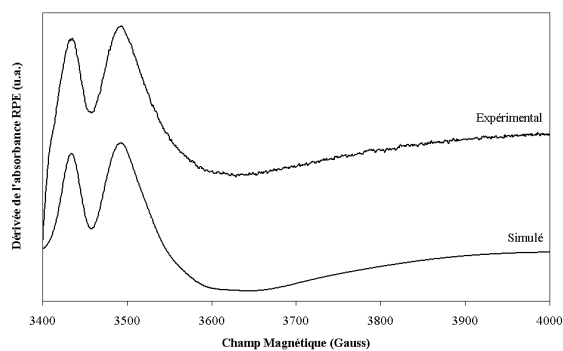
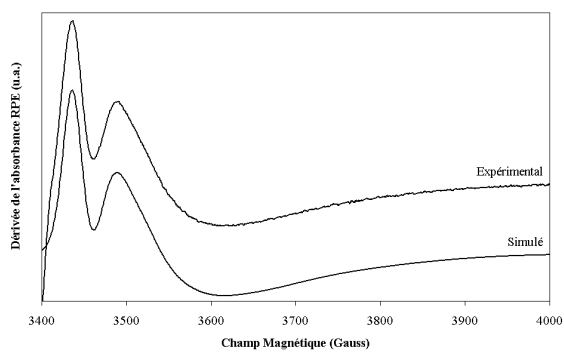
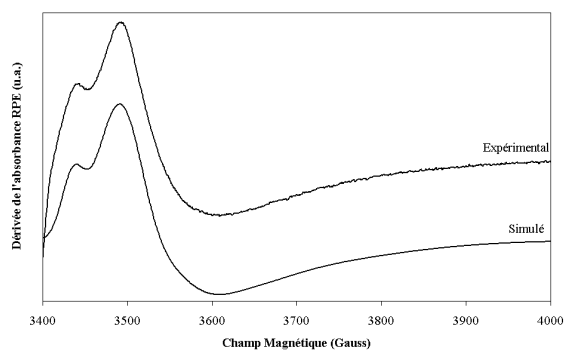
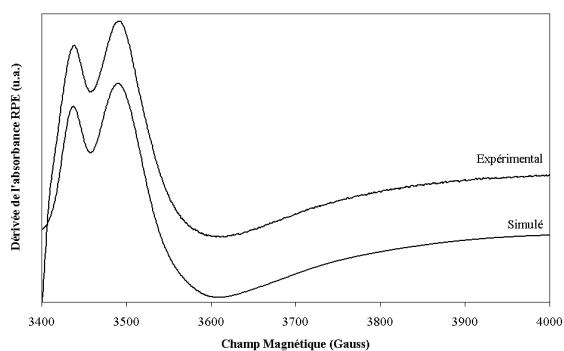
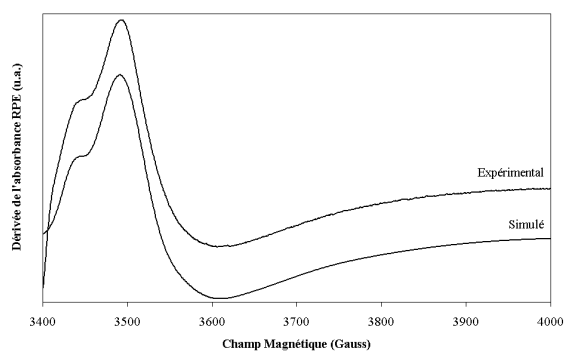
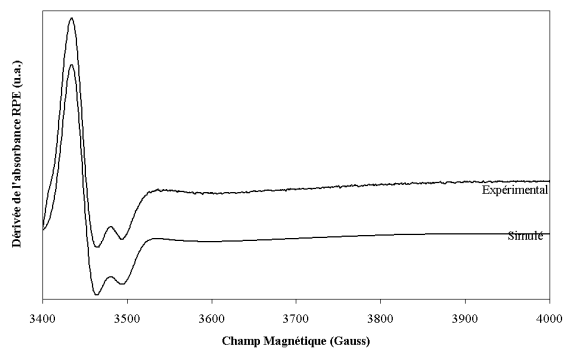
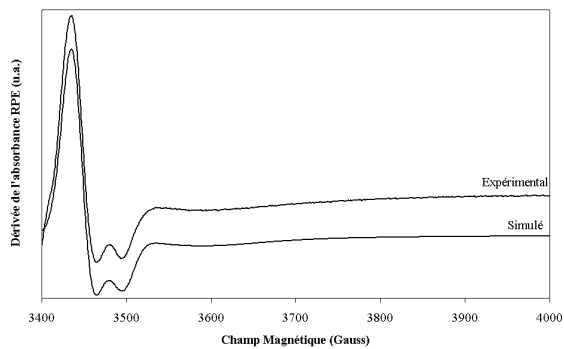
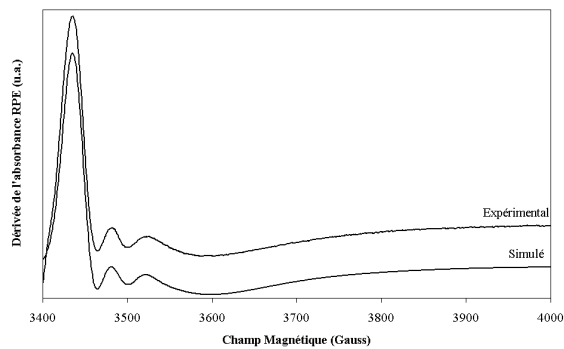
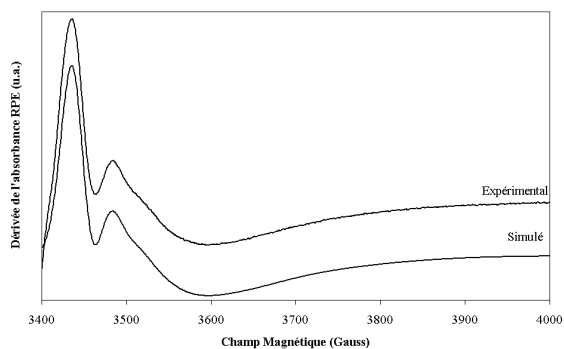
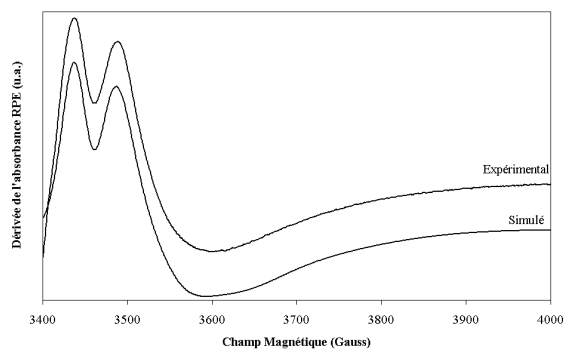
(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ Gy

FIGURE E.4 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon bs 23 irradié aux β à différentes doses.

(a) $3,24 \times 10^6$ Gy(b) $3,23 \times 10^7$ Gy(c) $2,75 \times 10^8$ Gy(d) $5,53 \times 10^8$ Gy(e) $3,24 \times 10^9$ GyFIGURE E.5 – Spectres expérimentaux et spectres simulés de l'échantillon bs 24 irradié aux β à différentes doses.

Annexe F

Spectres s_I , s_{II} et s_{III} simulés

Nous allons dans cette annexe présenter l'ensemble des spectres expérimentaux et simulés du Ti^{3+} dans les verres silicatés SiO_2 - Na_2O - TiO_2 . On peut ainsi s'assurer pour chaque échantillon et pour chacune des doses que les spectres élémentaires participant au spectre simulé total ont une forme et une intensité correcte, c'est à dire qu'il ne s'agit pas d'une erreur de simulation.

Si l'on observe les spectres présentés on pourra simplement s'étonner de la différence d'intensité du spectre s_I dans ds 14 lorsqu'on passe de $5,53 \times 10^8$ Gy à $1,68 \times 10^9$ Gy. Cela ne résulte pas d'une erreur de simulation mais traduit bien la diminution du nombre de Ti^{3+} présents dans le site s_I dans ds 14 lorsqu'on atteint les plus fortes doses. Ce processus est d'ailleurs décrit plus précisément dans l'étude par simulation de spectre RPE des verres silicatés.

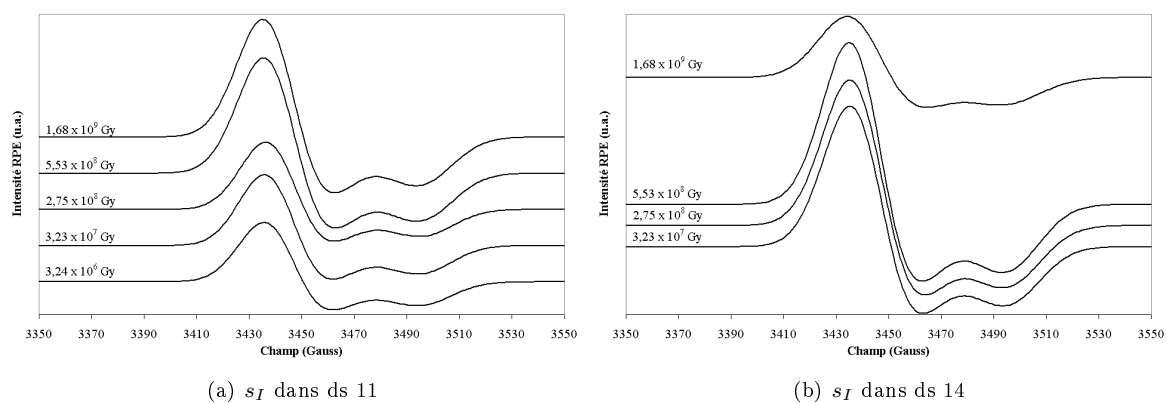


FIGURE F.1 – Evolution du spectre simulé de s_I lorsque la dose varie dans les échantillons ds 11 et ds 14.

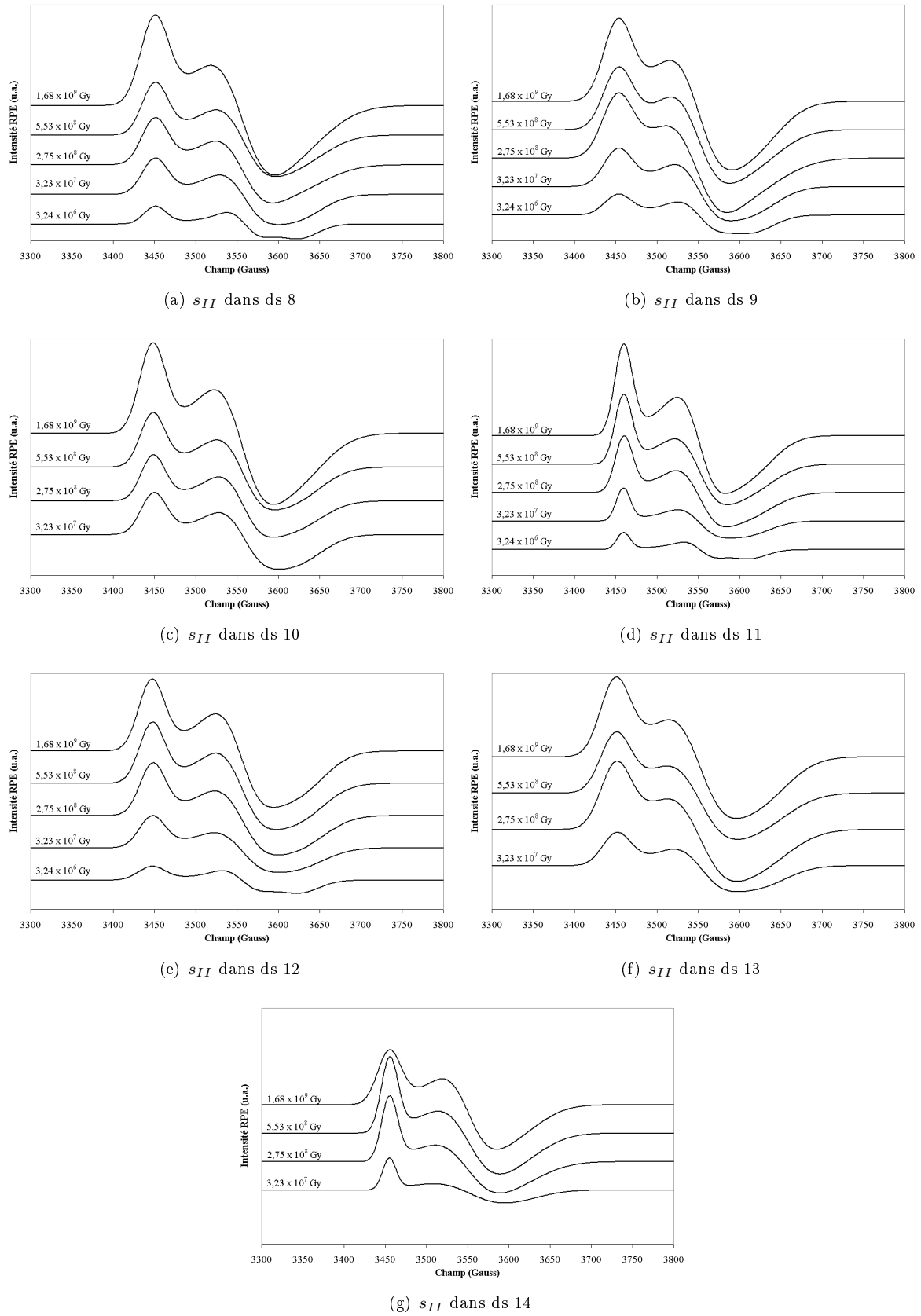


FIGURE F.2 – Evolution du spectre simulé de s_{II} lorsque la dose varie dans les échantillons ds 8, ds 9, ds 10, ds 11, ds 12, ds 13 et ds 14.

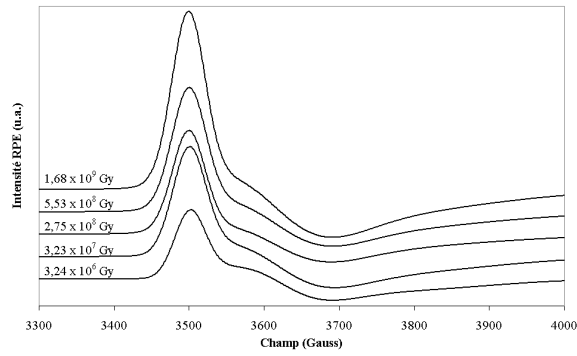
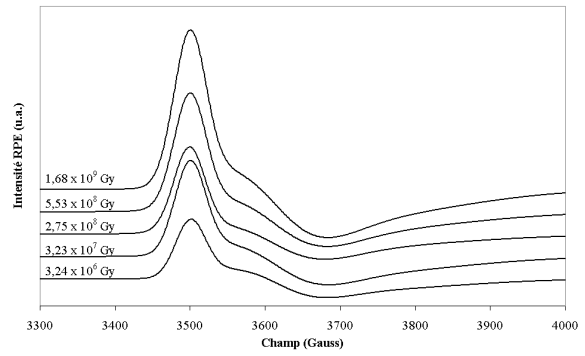
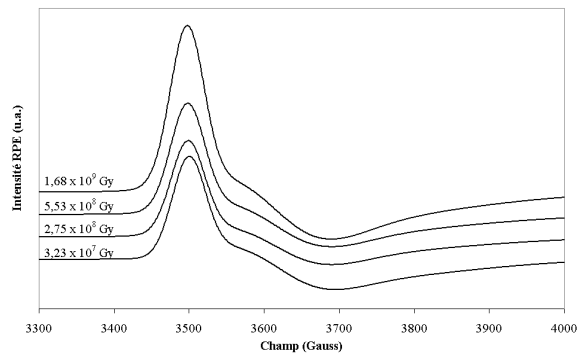
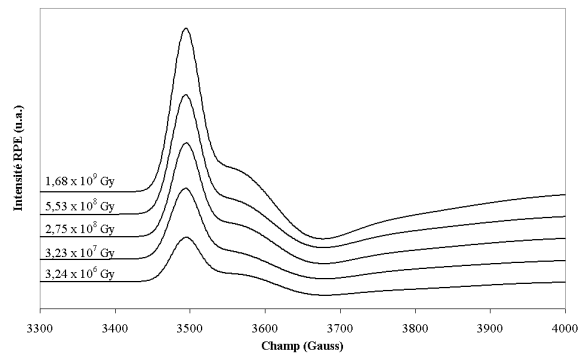
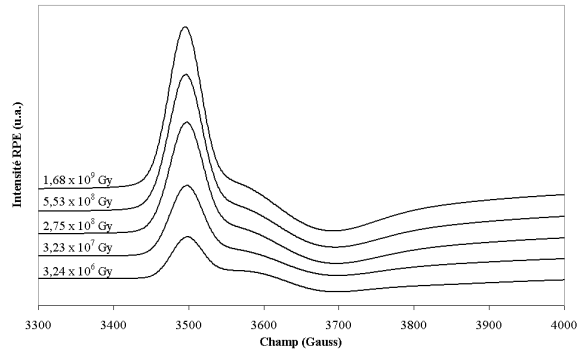
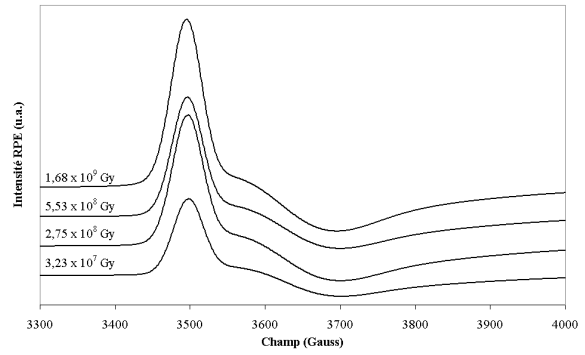
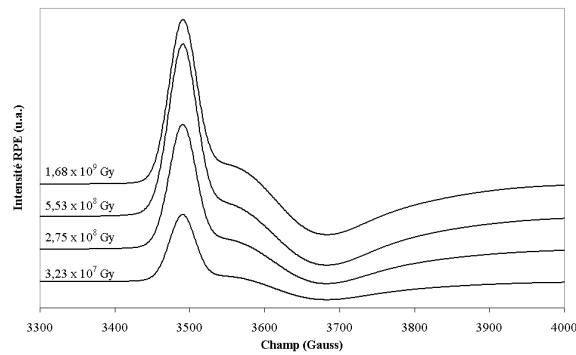
(a) s_{III} dans ds 8(b) s_{III} dans ds 9(c) s_{III} dans ds 10(d) s_{III} dans ds 11(e) s_{III} dans ds 12(f) s_{III} dans ds 13(g) s_{III} dans ds 14

FIGURE F.3 – Evolution du spectre simulé de s_{III} lorsque la dose varie dans les échantillons ds 8, ds 9, ds 10, ds 11, ds 12, ds 13 et ds 14.

Annexe G

Spectres b_I , b_{II} et b_{III} simulés

Cette annexe présente l'ensemble des spectres b_I , b_{II} et b_{III} utilisés pour reproduire les spectres RPE expérimentaux de Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés irradiés aux β .

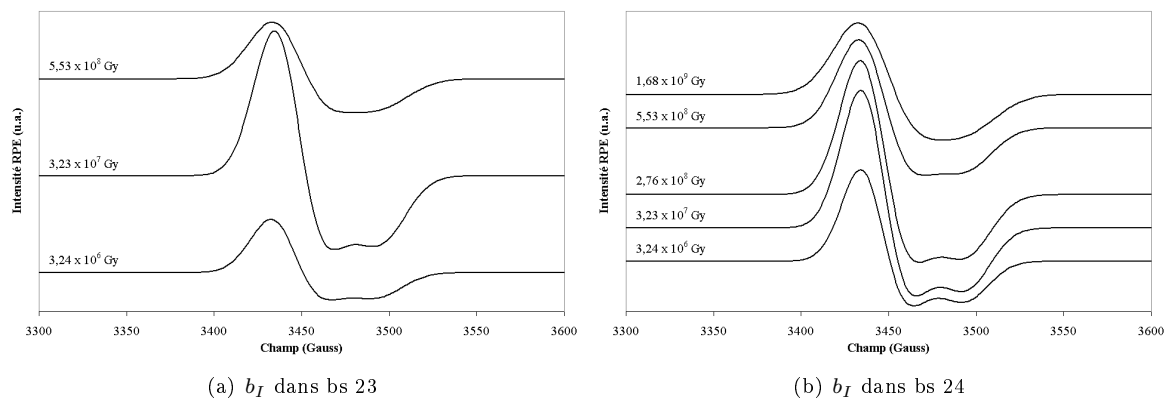


FIGURE G.1 – Evolution du spectre simulé de b_I lorsque la dose varie dans les échantillons bs 23 et bs 24.

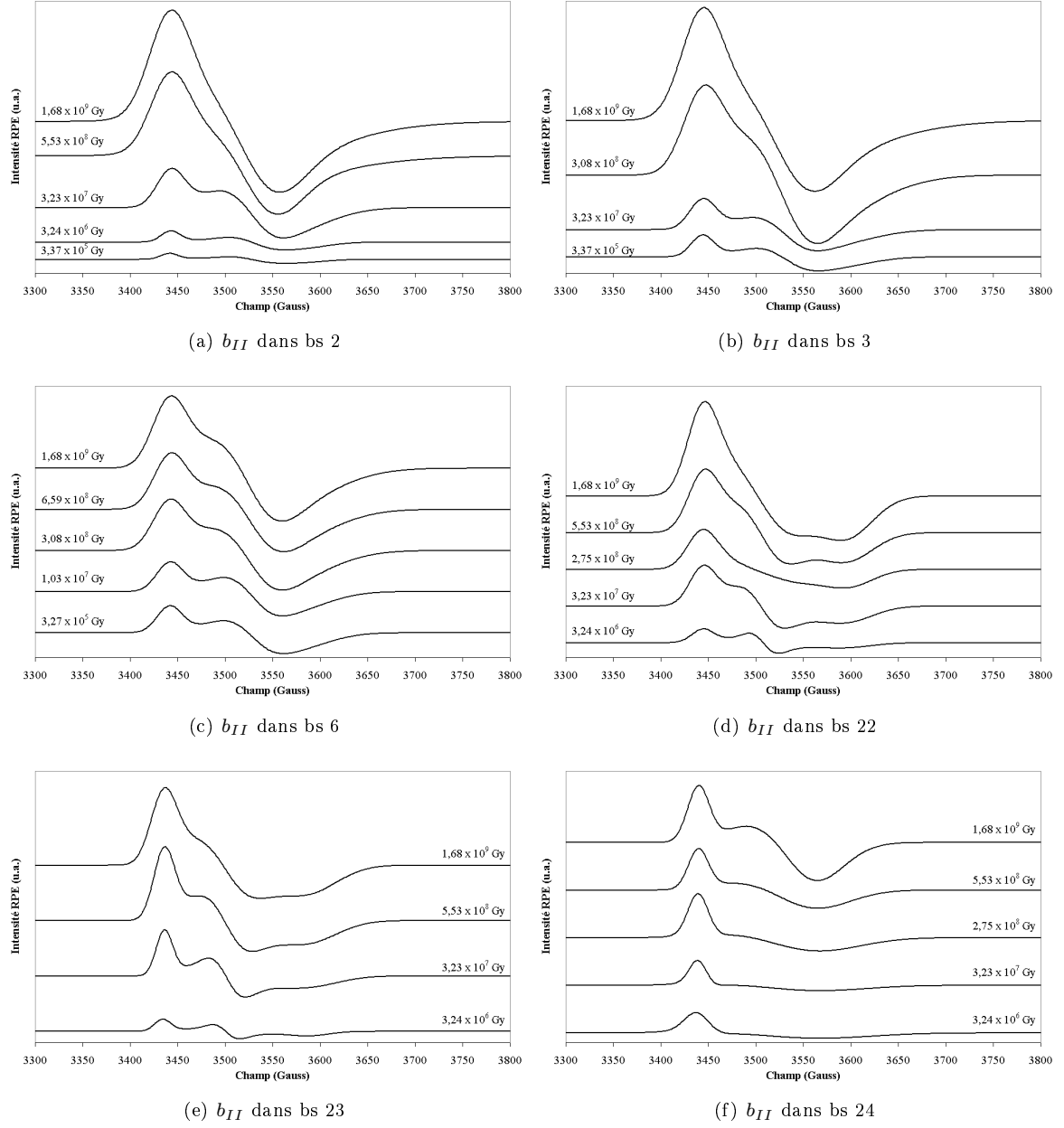


FIGURE G.2 – Evolution du spectre simulé de b_{II} lorsque la dose varie dans les échantillons bs 2, bs 3, bs 6, bs 22, bs 23 et bs 24.

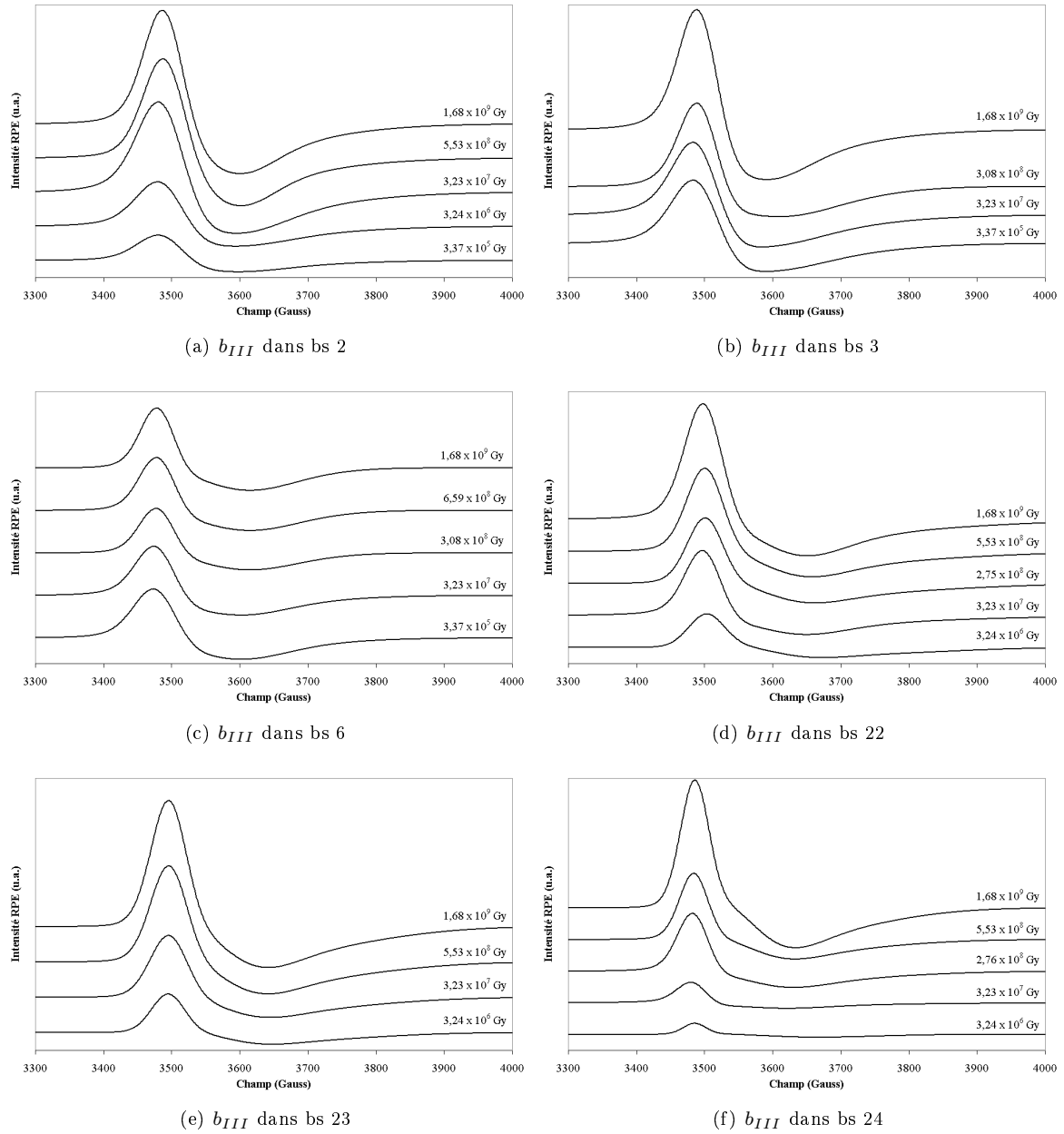


FIGURE G.3 – Evolution du spectre simulé de s_{III} lorsque la dose varie dans les échantillons bs 2, bs 3, bs 6, bs 22, bs 23 et bs 24.

Annexe H

Relations g - niveaux d'énergie

Nous allons dans cette annexe rappeler les principales notions utiles pour établir des relations entre les niveaux d'énergie d'un ion et les valeurs de g de son spectre RPE. Nous donnerons également, à titre d'illustration, un exemple de calcul dans un cas simple.

H.1 Rappels et notations préliminaires

Les niveaux d'énergie d'un atome sont décrits par trois nombres quantiques : le nombre quantique principal n , le nombre quantique orbital l et le nombre quantique magnétique m . A chaque niveau d'énergie correspond un unique triplet $\{n, l, m\}$. Dans le cas du titane, les électrons de la dernière couche occuperont des niveaux d'énergie tels que $n = 3$, $l = 2$ et $m \in [-2; +2]$. Puisque $l = 2$, on dit que cette couche est une couche d . Puisque $m \in [-2; +2]$ alors il existe au total 5 niveaux d'énergie différents dans une couche d . Ces niveaux peuvent être dégénérés ou pas et chacun correspond à une géométrie d'orbitale différente. Dans notre cas, puisque n et l sont fixés et que seul m varie, nous noterons simplement un état par $|m\rangle$ et non pas par $|n, l, m\rangle$ comme le veut l'habitude.

Généralement, les différentes orbitales d sont notées d_{z^2} , d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} et $d_{x^2-y^2}$. On a alors la correspondance suivante [1] :

$$d_{z^2} = |0\rangle \quad (\text{H.1})$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \quad (\text{H.2})$$

$$d_{yz} = \frac{i}{\sqrt{2}} (|-1\rangle + |1\rangle) \quad (\text{H.3})$$

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \quad (\text{H.4})$$

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle + |2\rangle) \quad (\text{H.5})$$

Considérons maintenant l'opérateur du moment angulaire. On peut montrer [2] que les éléments de matrice du moment angulaire L_x , L_y et L_z se calculent par :

$$\langle m \pm 1 | L_x | m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \quad (\text{H.6})$$

$$\langle m \pm 1 | L_y | m \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \quad (\text{H.7})$$

$$\langle m | L_z | m \rangle = m \quad (\text{H.8})$$

Dans notre cas, avec $l = 2$, on a immédiatement :

$$\langle m + 1 | L_x | m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{6 - m(m+1)} \quad (\text{H.9})$$

$$\langle m - 1 | L_x | m \rangle = \frac{1}{2} \sqrt{6 - m(m-1)} \quad (\text{H.10})$$

$$\langle m + 1 | L_y | m \rangle = \frac{-i}{2} \sqrt{6 - m(m+1)} \quad (\text{H.11})$$

$$\langle m - 1 | L_y | m \rangle = \frac{i}{2} \sqrt{6 - m(m-1)} \quad (\text{H.12})$$

$$\langle m | L_z | m \rangle = m \quad (\text{H.13})$$

On remarque au passage que seuls les états $m \pm 1$ sont couplés par ces relations et que L_z n'agit que lorsque les deux valeurs de m impliquées sont égales. Ces notations et rappels étant posés, nous allons maintenant donner un exemple complet de calcul des relations entre les niveaux d'énergie et les valeurs de g du spectre RPE.

H.2 Exemple de calcul

Pour cet exemple, considérons un ion Ti^{3+} en coordinence VI, c'est à dire entouré d'un octaèdre d'oxygènes. Nous supposons de plus que cet octaèdre est comprimé suivant un axe particulier que nous noterons z . L'objectif de notre calcul est d'établir une relation entre les valeurs de g du spectre RPE de cet ion et les niveaux d'énergie de l'ion. Pour cela, nous utiliserons la méthode et le formalisme de M. Pryce [3].

La première étape consiste à déterminer l'ordre des niveaux d'énergie associées aux orbitales de l'ion considéré. Pour cela, il faut chercher dans la littérature. Heureusement, le cas d'un ion Ti^{3+} entouré d'un octaèdre d'oxygènes est un cas bien connu et on trouve [4] facilement le schéma énergétique donné sur la figure H.1

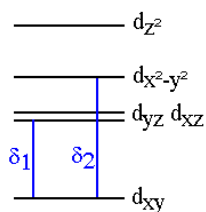


FIGURE H.1 – Niveaux d'énergie d'un ion Ti^{3+} en coordinence VI dans un octaèdre d'oxygènes comprimé suivant l'axe z .

Sur ce schéma énergétique on repère alors le niveau d'énergie fondamental. C'est lui qui nous servira de base dans la suite de notre calcul. Nous voyons ici qu'il s'agit du niveau d_{xy} . Il faut alors souligner un point très important :

Le formalisme et la méthode de calcul de M. Pryce que nous utilisons ici n'est applicable que si le niveau d'énergie fondamental n'est pas dégénéré.

Nous voyons ici que nous avons bien un niveau fondamental non dégénéré et nous concluons donc qu'on peut continuer le calcul suivant cette méthode. A partir du niveau fondamental on définit alors les différences d'énergie $\delta_1, \delta_2 \dots$ entre le niveau fondamental et les niveaux supérieurs. On devrait définir les différences entre le niveau fondamental et tous les autres niveaux supérieurs mais nous verrons par la suite que nous n'avons en réalité ici besoin de définir que les deux quantités δ_1 et δ_2 comme indiqué sur la figure H.1.

M. Pryce [3] nous dit alors que :

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + 2\lambda \mathbf{\Lambda} \quad (\text{H.14})$$

où \mathbf{g} est le tenseur des valeurs de g , $\mathbf{1}$ est la matrice identité, λ est la valeur tabulée du coefficient de couplage spin-orbite de l'ion libre considéré et $\mathbf{\Lambda}$ est un tenseur réel, positif et symétrique [3] dont les termes sont définis au premier ordre par :

$$\Lambda_{i,j} = \sum_{n \neq G} \frac{\langle G | \hat{L}_i | n \rangle \langle n | \hat{L}_j | G \rangle}{U_n - U_G} \quad (\text{H.15})$$

où i et j sont deux directions de l'espace ($i \in \{x, y, z\}$) ; G est la fonction d'onde d'un électron dans le niveau d'énergie fondamental ; n est la fonction d'onde d'un électron dans un niveau dont l'énergie est supérieure au niveau fondamental ; \hat{L}_i et \hat{L}_j sont les opérateurs de moment angulaire dans les directions i et j et enfin U_n et U_G sont les niveaux d'énergie des niveaux n (excité) et G (fondamental). Pour établir des relations entre les valeurs de g et les différences d'énergie $U_n - U_G$, nous devons donc calculer en premier lieu les termes du tenseur $\Lambda_{i,j}$. Une fois que cela sera fait, nous remplacerons les valeurs obtenues dans l'équation précédente et nous obtiendrons donc la relation cherchée.

Nous allons ici supposer que les tenseurs que nous utiliserons sont symétriques, c'est à dire que $i = j$. Plaçons nous alors dans la direction x , c'est à dire dans le cas où $i = j = x$. Dans ce cas, dans l'équation H.15, l'opérateur de moment angulaire \hat{L}_i devient évidemment \hat{L}_x . Ensuite, nous avons vu sur la figure H.1 que l'orbitale fondamentale était d_{xy} . $\langle G |$ désignera donc l'orbitale d_{xy} et U_G le niveau d'énergie associé à l'orbitale d_{xy} . $\langle n |$ et U_n désignerons alors respectivement les orbitales et les niveaux d'énergies des orbitales situées au dessus du niveau d'énergie fondamental : d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} .

Comme l'indique la relation H.15, nous devrions donc faire la somme sur toutes les différences entre le niveau d'énergie fondamental et les niveaux supérieurs. Toutefois, nous avons vu au paragraphe précédent deux choses. Premièrement, l'opérateur de moment angulaire \hat{L}_x ne couple que les états dont le nombre quantique magnétique m diffère de 1 ($\Delta m = \pm 1$). Deuxièmement, l'orbitale d_{xy} est définie par :

$$d_{xy} = \frac{i}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle)$$

Par conséquent, dans la somme de l'équation H.15, seules les orbitales ayant un m égal à ± 1 interviendront dans le calcul. Autrement dit, seules les orbitales d_{xz} et d_{yz} seront prises en compte. La somme H.15 devient donc :

$$\Lambda_{xx} = \frac{\langle d_{xy} | \hat{L}_x | d_{xz} \rangle}{U_{d_{xz}} - U_{d_{xy}}} + \frac{\langle d_{xy} | \hat{L}_x | d_{yz} \rangle}{U_{d_{yz}} - U_{d_{xy}}} \quad (\text{H.16})$$

où $U_{d_{xy}}$, $U_{d_{xz}}$ et $U_{d_{yz}}$ sont les niveaux d'énergie associés aux orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} . En remplaçant alors les états par leurs expressions données au paragraphe précédent en fonction du nombre quantique magnétique m , on obtient :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{\delta_1} \left(\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| - \langle 2|) \right| \hat{L}_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle - |1\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| + \langle 1|) \right| \hat{L}_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \right\rangle \right) \\ + \frac{1}{\delta_1} \left(\left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -2| - \langle 2|) \right| \hat{L}_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-1\rangle + |1\rangle) \right\rangle \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle -1| + \langle 1|) \right| \hat{L}_x \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (|-2\rangle - |2\rangle) \right\rangle \right) \quad (\text{H.17})$$

On développe alors simplement cette expression et on a (pour les règles de calcul, voir [2, 5]) :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{4\delta_1} \left[\left(\langle -2| \hat{L}_x |-1\rangle - \langle -2| \hat{L}_x |1\rangle - \langle 2| \hat{L}_x |-1\rangle + \langle 2| \hat{L}_x |1\rangle \right) \right. \\ \left. \left(\langle -1| \hat{L}_x |-2\rangle - \langle -1| \hat{L}_x |2\rangle - \langle 1| \hat{L}_x |-2\rangle + \langle 1| \hat{L}_x |2\rangle \right) \right] \\ + \frac{1}{4\delta_1} \left[\left(\langle -2| \hat{L}_x |-1\rangle + \langle -2| \hat{L}_x |1\rangle - \langle 2| \hat{L}_x |-1\rangle - \langle 2| \hat{L}_x |1\rangle \right) \right. \\ \left. \left(\langle -1| \hat{L}_x |-2\rangle - \langle -1| \hat{L}_x |2\rangle + \langle 1| \hat{L}_x |-2\rangle - \langle 1| \hat{L}_x |2\rangle \right) \right] \quad (\text{H.18})$$

Parmi tous ces termes seuls restent ceux tels que $\Delta m = \pm 1$ puisque \hat{L}_x ne couple pas par définition les autres termes. Nous avons donc :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{4\delta_1} \left[\left(\langle -2| \hat{L}_x |-1\rangle + \langle 2| \hat{L}_x |1\rangle \right) \left(\langle -1| \hat{L}_x |-2\rangle + \langle 1| \hat{L}_x |2\rangle \right) \right. \\ \left. + \left(\langle -2| \hat{L}_x |-1\rangle - \langle 2| \hat{L}_x |1\rangle \right) \left(\langle -1| \hat{L}_x |-2\rangle - \langle 1| \hat{L}_x |2\rangle \right) \right] \quad (\text{H.19})$$

On applique alors les définitions de \hat{L}_x et on trouve :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{4\delta_1} \left[\left(\frac{1}{2}\sqrt{6-2} + \frac{1}{2}\sqrt{6-2} \right) \left(\frac{1}{2}\sqrt{6-2} + \frac{1}{2}\sqrt{6-2} \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{2}\sqrt{6-2} - \frac{1}{2}\sqrt{6-2} \right) \left(\frac{1}{2}\sqrt{6-2} - \frac{1}{2}\sqrt{6-2} \right) \right] \quad (\text{H.20})$$

soit immédiatement :

$$\Lambda_{xx} = \frac{1}{4\delta_1} \frac{1}{4} (2+2)(2+2) = \frac{1}{\delta_1} \quad (\text{H.21})$$

On a donc enfin l'expression, très simple, de Λ_{xx} . Il ne reste plus qu'à remplacer dans l'équation H.14

et on trouve enfin :

$$g_x = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_1} \quad (\text{H.22})$$

C'est la relation que nous cherchions ! Rappelons que λ est le coefficient de couplage spin-orbite de l'ion (ici Ti^{3+}) et δ_1 est la différence d'énergie définie sur la figure H.1. Le calcul des relations dans les autres directions de l'espace s'opèrent alors exactement de la même manière. Pour mémoire, on trouve au final :

$$g_y = g_e - \frac{2\lambda}{\delta_1} \quad (\text{H.23})$$

$$g_z = g_e - \frac{8\lambda}{\delta_2} \quad (\text{H.24})$$

Bibliographie

- [1] H. Ngô and C. Ngô. *Physique quantique : introduction, avec exercices*. 1991.
- [2] A. Weil, J. Bolton, and J. Wertz. *Electron Paramagnetic Resonance*. Wiley Interscience, 1994.
- [3] M. Pryce. A modified perturbation procedure for a problem in paramagnetism. *Proceedings of the physical society*, 63 :25–29, 1950.
- [4] R. Bal, K. Chaudhari, D. Srinivas, S. Sivasanker, and P. Ratnasamy. Redox and catalytic chemistry of Ti in titanosilicate molecular sieves : an EPR investigation. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 162 :199–207, 2000.
- [5] B. Cohen-Tannoudji, C. Diu and F. Laloë. *Mécanique quantique*. 1973.

Résumé

Nous avons étudié par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE), par simulation de spectre RPE, par spectroscopie Raman et par photoluminescence les ions Ti^{3+} formés par irradiation aux β de $3,37 \times 10^5$ à $1,68 \times 10^9$ Gy dans les verres SiO_2 - Na_2O - TiO_2 et SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O - TiO_2 . Nous montrons que ces ions existent dans les verres silicatés dans trois sites différents correspondant à trois environnements différents : $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$, $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ sous forme de pyramide à base carrée et peut être sous forme de bi-pyramide. Il existe de même trois sites des ions Ti^{3+} dans les verres alumino-borosilicatés et le site des ions $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ est commun aux deux classes de verres. L'étude de l'évolution des proportions d'ions Ti^{3+} dans chacun des sites ainsi que l'étude des paramètres RPE des sites montre que leur existence est déterminée par la dose intégrée et la valeur du rapport $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ que nous redéfinissons dans le cas des verres alumino-borosilicatés. Enfin, sous une excitation à 266 nm nous observons à température ambiante une bande d'émission à 500 nm attribuée aux ions Ti^{4+} . Sous une excitation à 532 nm, nous observons une bande d'émission à 590 nm avec des temps de vie courts d'une centaine de ns que nous attribuons soit aux ions Ti^{3+} soit à des défauts formés près des ions Ti^{4+} . Dans l'ensemble, cette étude montre donc qu'il est possible de contrôler par la chimie et la dose intégrée l'environnement des ions Ti^{3+} et donc les propriétés d'émission de cet ion dans un verre.

Mots clefs : titane, Ti^{3+} , verre, RPE, photoluminescence, émission.

Abstract

We studied by Electron Paramagnetic Resonance (EPR), by EPR simulation, by Raman spectroscopy and by photoluminescence the Ti^{3+} ions formed under β -irradiation from $3,37 \times 10^5$ to $1,68 \times 10^9$ Gy in SiO_2 - Na_2O - TiO_2 and SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O - TiO_2 glasses. We demonstrate the existence of three different Ti^{3+} sites in silicate glasses and three other Ti^{3+} sites in alumino-borosilicate glasses. One of these sites is common to both kind of glasses. Moreover, we associate these sites to three different titanium environment : $^{[VI]}\text{Ti}^{3+}$ (octahedral), $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ square pyramid and maybe $^{[V]}\text{Ti}^{3+}$ trigonal bi-pyramid. The existence of these sites is determined by the total integrated dose and by the $\frac{[\text{Na}]}{[\text{Ti}]}$ ratio. We propose a definition of this ratio in the special case of SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - Na_2O - TiO_2 glasses. Last, under 266 nm excitation, we observe at room temperature an emission band at 500 nm attributed to Ti^{4+} ions. Under a 532 nm excitation, we observe an emission band at 590 nm with a short lifetime (hundred of ns) attributed either to Ti^{3+} ions or to an irradiation defect formed near a Ti^{4+} ion. Our study demonstrate that is possible to control by the chemical composition and the integrated dose the Ti^{3+} environment and the emission properties of this ion in an oxide glass.

Keywords : titanium, Ti^{3+} , glass, EPR, photoluminescence, emission.